

**UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE**

**Faculté de génie**

**Département de génie chimique et de génie biotechnologique**

**UNE ALTERNATIVE AU COBALT POUR LA SYNTHÈSE DE NANOTUBES DE  
CARBONE MONOPAROI PAR PLASMA INDUCTIF THERMIQUE**

**Mémoire de maîtrise**

**Spécialité : génie chimique**

**Jean-François CARRIER**

**Jury : Gervais SOUCY (Directeur)**

**Peter JONES**

**Said ELKOUN**

**Sherbrooke (Québec) Canada**

**Mai 2013**



Library and Archives  
Canada

Published Heritage  
Branch

395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

Bibliothèque et  
Archives Canada

Direction du  
Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

*Your file Votre référence*

*ISBN: 978-0-494-96264-0*

*Our file Notre référence*

*ISBN: 978-0-494-96264-0*

#### NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

#### AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

---

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

Canada

## Résumé

Les nanotubes de carbone de type monoparoi (C-SWNT) sont une classe récente de nanomatériaux qui ont fait leur apparition en 1991. L'intérêt qu'on leur accorde provient des nombreuses propriétés d'avant-plan qu'ils possèdent. Leur résistance mécanique serait des plus rigide, tout comme ils peuvent conduire l'électricité et la chaleur d'une manière inégalée. Non moins, les C-SWNT promettent de devenir une nouvelle classe de plateforme moléculaire, en servant de site d'attache pour des groupements réactifs. Les promesses de ce type particulier de nanomatériau sont nombreuses, la question aujourd'hui est de comment les réaliser.

La technologie de synthèse par plasma inductif thermique se situe avantageusement pour la qualité de ses produits, sa productivité et les faibles coûts d'opération. Par contre, des recherches récentes ont permis de mettre en lumière des risques d'expositions reliées à l'utilisation du cobalt, comme catalyseur de synthèse; son élimination ou bien son remplacement est devenu une préoccupation importante.

Quatre recettes alternatives ont été mises à l'essai afin de trouver une alternative plus sécuritaire à la recette de base; un mélange catalytique ternaire, composé de nickel, de cobalt et d'oxyde d'yttrium. La première consiste essentiellement à remplacer la proportion massique de cobalt par du nickel, qui était déjà présent dans la recette de base. Les trois options suivantes contiennent de nouveaux catalyseurs, en remplacement au Co, qui sont apparus dans plusieurs recherches scientifiques au courant des dernières années: le dioxyde de zircon (ZrO<sub>2</sub>), dioxyde de manganèse (MnO<sub>2</sub>) et le molybdène (Mo).

La méthode utilisée consiste à vaporiser la matière première, sous forme solide, dans un réacteur plasma à haute fréquence (3 MHz) à paroi refroidi. Après le passage dans le plasma, le système traverse une section dite de « croissance », isolée thermiquement à l'aide de graphite, afin de maintenir une certaine plage de température favorable à la synthèse de C-SWNT. Le produit final est par la suite récolté sur des filtres métalliques poreux, une fois le système mis à l'arrêt.

Dans un premier temps, une analyse thermodynamique, calculée avec le logiciel Fact-Sage, a permis de mettre en lumière l'état des différents produits et réactifs, tout au long de leur passage dans le système. Elle a permis de révéler la similitude de composition de la phase liquide du

mélange catalytique ternaire de base, avec celui du mélange binaire, avec nickel et oxyde d'yttrium.

Par la suite, une analyse du bilan d'énergie, à l'aide d'un système d'acquisition de données, a permis de déterminer que les conditions opératoires des cinq échantillons mis à l'essai étaient similaires.

Au total, le produit final a été caractérisé à l'aide de six méthodes de caractérisations différentes : l'analyse thermogravimétrique, la diffraction de rayons X, la microscopie électronique à balayage à haute résolution (HRSEM), la microscopie électronique à transmission (MET), la spectroscopie RAMAN, ainsi que la mesure de la surface spécifique (BET).

Les résultats de ces analyses ont permis de constater, de façon cohérente, que le mélange à base de molybdène était celui qui produisait la moins bonne qualité de produit. Ensuite, en ordre croissant, s'en suivait du mélange à base de  $\text{MnO}_2$  et de  $\text{ZrO}_2$ . Le mélange de référence, à base de cobalt, est au deuxième rang en matière de qualité. La palme revient au mélange binaire, dont la proportion est double en nickel.

Les résultats de ce travail de recherche permettent d'affirmer qu'il existe une alternative performante au cobalt pour effectuer la synthèse de nanotubes de carbone monoparoi, par plasma inductif thermique. Cette alternative est l'utilisation d'un mélange catalytique binaire à base de nickel et d'oxyde d'yttrium.

Il est suggéré que les performances plus faibles des recettes alternatives, moins performantes, pourraient être expliquées par le profil thermique fixe du réacteur. Ceci pourrait favoriser certains mélanges, au détriment des autres, qui possèdent des propriétés thermodynamiques différentes. Le montage, l'équipement, ainsi que les paramètres d'opérations, pourraient être modifiés en fonction de ces catalyseurs afin d'optimiser la synthèse.

*Mots clés : nanotubes de carbone monoparoi, plasma inductif thermique, cobalt, nickel, dioxyde de zirconium, dioxyde de manganèse, molybdène, trioxyde d'yttrium et noir de carbone*

## Remerciements

Ce travail est le fruit du support et de la collaboration du généreux entourage qui m'entourent. C'est en partie grâce à ceux que j'ai eu le bonheur, mais surtout le privilège de vivre l'expérience et l'accomplissement de ce projet de recherche.

J'aimerais remercier ma grande et généreuse famille, d'avoir été un modèle pour moi, de m'avoir supporté, encouragé et conseillé pendant plus de vingt années, à travers ce long, mais tellement riche cursus académique.

J'aimerais remercier ma douce moitié, pour son soutien quotidien et sa profonde compréhension de ma personne. C'est grâce à elle que j'ai pu affronter ces vagues !

Au Professeur Gervais Soucy, je le remercie pour l'opportunité qu'il m'a présentée, la confiance qu'il m'a accordée et sa guidance avec laquelle il m'a orienté. J'aimerais également souligner son dévouement pour la recherche et l'enseignement, je crois qu'il illustre bien ce qu'est la vocation professorale.

Je ne pourrai jamais assez remercier mes nombreux camarades, qui ont participé de près ou de loin à ce projet de recherche. En ordre alphabétique : Ali, Alireza, André, Benoît, Charles, Francis, Irène, Marc, Pascal, Sonia, Stéphane et Yasaman.

Je remercie également, ceux de chez Raymor qui ont permis de rendre ce projet réalisable. Non seulement leur support financier a permis de rendre ce projet faisable, mais le partage de leur expérience m'a beaucoup aidé à travailler les différents défis auxquels j'ai fait face.

Je salue également le support et la collaboration de l'équipe du Dr Benoît Simard du Conseil national de recherche du Canada ; particulièrement pour les caractérisations d'échantillons.

Pour terminer, j'aimerais remercier mon *alma mater*, l'Université de Sherbrooke, ainsi que le Département de génie chimique et de génie biotechnologique. Je remercie non seulement l'institution, mais surtout tous ceux qui œuvrent à la rendre vivante. Une mention particulière au personnel administratif du département et de la faculté : Benoît, France, Louise Carbonneau, Louise Chapdelaine, Linda et Sylvie.

Encore une fois, merci !

## Tableau des matières

Résumé .....	ii
Remerciements .....	iv
Tableau des matières .....	v
Liste des figures .....	vii
Liste des tableaux .....	xi
1. Introduction .....	1
1.1 Mise en contexte et problématique .....	1
1.2 Définition et objectifs du projet de recherche .....	3
1.3 Contributions originales.....	3
1.4 Plan du document.....	4
2. État de l'art .....	5
2.1 Les différentes méthodes de synthèse de CNT .....	5
2.2 Les catalyseurs utilisés pour la synthèse de C-SWNT .....	12
2.3 Les mécanismes de croissance des C-SWNT .....	13
3. Procédures expérimentales, matériel et techniques de caractérisation .....	19
3.1 Appareillage .....	19
3.2 Matériel.....	20
3.3 Conditions opératoires .....	21
3.4 Planification des essais .....	24
3.5 Techniques de caractérisation .....	24
3.5.1 Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	25
3.5.2 Diffraction de rayons X (DRX).....	25
3.5.3 Microscope électronique à balayage à haute résolution (MEBHR) .....	26
3.5.4 Microscope électronique à transmission (MET) .....	26
3.5.5 Spectroscopie Raman.....	26
3.5.6 Mesure de la surface spécifique (BET) .....	29
3.6 Méthodes de préparation et de collecte .....	29
3.6.1 Préparation de la matière première .....	30
3.6.2 Collecte des échantillons.....	30
3.6.3 Préparation des échantillons en vue de la caractérisation .....	31

4. Analyse thermodynamique .....	33
4.1 L'analyse thermodynamique de la synthèse de C-SWNT .....	33
4.2 Les fondements théoriques et l'utilisation de FactSage pour effectuer l'analyse thermodynamique .....	33
4.3 Les effets thermodynamiques des différents catalyseurs .....	35
4.3.1 Mélange ternaire avec cobalt, nickel et oxyde d'yttrium (JFC-01) .....	36
4.3.2 Mélange binaire avec nickel et oxyde d'yttrium (JFC-02) .....	38
4.3.3 Mélange ternaire avec oxyde de zircon, nickel et oxyde d'yttrium (JFC-03) .....	39
4.3.4 Mélange ternaire avec oxyde de manganèse, nickel et oxyde d'yttrium (JFC-04) .....	41
4.3.5 Mélange ternaire avec nickel, molybdène et oxyde d'yttrium (JFC-05) .....	43
4.3.6 Sommaire des résultats de l'analyse thermodynamique.....	45
5. Résultats et discussion.....	48
5.1 Bilan énergétique du système .....	48
5.2 Essais de différents catalyseurs et recettes de matières premières .....	49
5.2.1 Résultats et analyse du mélange ternaire avec cobalt, nickel et oxyde d'yttrium (JFC-01).....	49
5.2.2 Résultats et analyse du mélange binaire avec nickel et oxyde d'yttrium (JFC-02) .....	53
5.2.3 Résultats et analyse du mélange ternaire avec oxyde de zircon, nickel et oxyde d'yttrium (JFC-03).....	55
5.2.4 Résultats et analyse du mélange ternaire avec oxyde de manganèse, nickel et oxyde d'yttrium (JFC-04).....	60
5.2.5 Résultats et analyse du mélange ternaire avec nickel, molybdène et oxyde d'yttrium (JFC-05) .	63
5.3 Comparaison des résultats .....	67
5.3.1 Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	67
5.3.2 Diffraction de rayons X (DRX) .....	70
5.3.3 Spectroscopie Raman.....	71
5.3.4 Mesure de la surface spécifique (BET) .....	78
6. Conclusion .....	79
Bibliographie.....	82
Annexe A Tableau de synthèse des différentes méthodes de production .....	86

## Liste des figures

Figure 2.1 Schéma d'une chambre d'arc à décharge électrique [Mann, 2006] .....	6
Figure 2.2 Schéma d'un montage d'ablation par laser [Mann, 2006] .....	7
Figure 2.3 Schéma d'un réacteur type à synthèse par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [Mann, 2006] .....	8
Figure 2.4 Schéma d'un réacteur à synthèse par monoxyde de carbone à haute pression (HiPco) [Mann, 2006] .....	9
Figure 2.5 Schéma d'un PECVD de type RF [Li et al., 2004] .....	10
Figure 2.6 Modèle de croissance de C-SWNT de type V-L-S proposé par Saito et al. [Saito et al., 1994] .....	14
Figure 2.7 Modèle de croissance en trois étapes par Kataura [Kataura <i>et al.</i> , 2000] .....	15
Figure 2.8 Mécanisme de croissance de cordes de C-SWNT selon Gavillet <i>et al.</i> [2001] .....	15
Figure 2.9 Structure d'une nanoparticule de catalyseur après la ségrégation rapide du carbone, avant la nucléation de C-SWNT [Larouche <i>et al.</i> , 2005] .....	16
Figure 2.10 Figure 10 (a) Vue de face d'une unité de convection hexagonale de profondeur h. (b) Vue de dessus d'une cellule de Bénard-Marangoni de longueur d'one dans une huile de silicone avec des particules d'aluminium [Guyon et al., 1991] .....	17
Figure 2.11 Schéma de la croissance d'un C-SWNT isolé sur une nanoparticule métallique [Larouche <i>et al.</i> , 2005] .....	18
Figure 3.1 Montage expérimental du procédé de synthèse de C-SWNT par plasma inductif thermique .....	19
Figure 3.2 Schéma d'un rendu de simulation en 2-D de la distribution de la température dans un réacteur plasma avec les conditions opératoires utilisées dans la synthèse de C-SWNT [K. S. Kim et al., 2009] .....	22
Figure 3.3 Image du réacteur plasma avec le positionnement de différents thermocouples .....	23
Figure 3.4 Exemple typique d'un spectre Raman avec l'identification des différentes bandes caractéristiques [Belin et Epron, 2005] .....	27
Figure 3.5 Schéma comparatif de la réponse spectrale Raman de C-SWNT de type métallique et semi-conducteur [Dresselhaus <i>et al.</i> , 2005] .....	29
Figure 3.6 Produit final de la synthèse de C-SWNT .....	31



Figure 4.1 Composition du système à équilibre thermodynamique à 67 kPa pour un mélange massique de 85.9 C + 2.6 Ni + 2.6 Co + 7.5 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1.4 S .....	36
Figure 4.2 Composition de la phase liquide du système à équilibre thermodynamique à 67 kPa pour un mélange massique de 85.9 C + 2.6 Ni + 2.6 Co + 7.5 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1.4 S.....	37
Figure 4.3 Composition du système à équilibre thermodynamique à 67 kPa pour un mélange massique .....	38
Figure 4.4 Composition de la phase liquide du système à équilibre thermodynamique à 67 kPa pour.....	39
Figure 4.5 Composition du système à équilibre thermodynamique à 67 kPa pour un mélange massique de 85.9 C + 2.6 Ni + 2.6 ZrO <sub>2</sub> + 7.5 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1.4 S .....	40
Figure 4.6 Composition de la phase liquide du système à équilibre thermodynamique à 67 kPa pour un mélange massique de 85.9 C + 2.6 Ni + 2.6 ZrO <sub>2</sub> + 7.5 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1.4 S .....	41
Figure 4.7 Composition du système à équilibre thermodynamique à 67 kPa pour un mélange massique de 85.9 C + 2.6 Ni + 2.6 MnO <sub>2</sub> + 7.5 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1.4 S .....	42
Figure 4.8 Composition de la phase liquide du système à équilibre thermodynamique à 67 kPa pour un mélange massique de 85.9 C + 2.6 Ni + 2.6 MnO <sub>2</sub> + 7.5 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1.4 S .....	43
Figure 4.9 Composition du système à équilibre thermodynamique à 67 kPa pour un mélange massique de 85.9 C + 2.6 Ni + 2.6 Mo + 7.5 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1.4 S.....	44
Figure 4.10 Composition de la phase liquide du système à équilibre thermodynamique à 67 kPa pour un mélange massique de 85.9 C + 2.6 Ni + 2.6 Mo + 7.5 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1.4 S.....	45
Figure 4.11 Schéma comparatif de la phase liquide des différents mélanges.....	46
Figure 5.1 Graphique de l'analyse thermogravimétrique du mélange de référence avec nickel, cobalt et oxyde d'yttrium (JFC-01).....	50
Figure 5.2 Résultat de la diffraction de rayons X du mélange de référence avec nickel, cobalt et oxyde d'yttrium (JFC-01).....	51
Figure 5.3 Image de microscopie électronique à balayage à haute résolution du mélange de référence avec nickel, cobalt et oxyde d'yttrium (JFC-01) .....	51
Figure 5.4 Image TEM de C-SWNT produit avec le mélange ternaire avec nickel, cobalt et oxyde d'yttrium (JFC-01).....	52
Figure 5.5 Graphique de l'analyse thermogravimétrique du mélange avec nickel et oxyde d'yttrium (JFC-02).....	53

Figure 5.6 Résultat de la diffraction de rayon X du mélange avec nickel et oxyde d'yttrium (JFC-02).....	54
Figure 5.7 Image de microscopie électronique à balayage à haute résolution du mélange avec nickel et oxyde d'yttrium (JFC-02).....	55
Figure 5.8 Image TEM de C-SWNT du mélange avec nickel et oxyde d'yttrium (JFC-02).....	56
Figure 5.9 Graphique de l'analyse thermogravimétrique du mélange avec nickel, zircone et oxyde d'yttrium (JFC-03).....	57
Figure 5.10 Résultat de la diffraction de rayons X du mélange avec nickel, zircone et oxyde d'yttrium (JFC-03).....	58
Figure 5.11 Image (I) de microscopie électronique à balayage à haute résolution du mélange avec nickel, zircone et oxyde d'yttrium (JFC-03) .....	59
Figure 5.12 Image (II) de microscopie électronique à balayage à haute résolution du mélange avec nickel, zircone et oxyde d'yttrium (JFC-03).....	59
Figure 5.13 Image TEM de C-SWNT du mélange avec nickel, zircone et oxyde d'yttrium (JFC-03).....	60
Figure 5.14 Graphique de l'analyse thermogravimétrique du mélange ternaire avec oxyde de manganèse, nickel oxyde d'yttrium (JFC-04) .....	61
Figure 5.15 Résultat de la diffraction de rayons X du mélange ternaire avec oxyde de manganèse, nickel oxyde d'yttrium (JFC-04).....	62
Figure 5.16 Image de microscopie électronique à balayage à haute résolution du mélange ternaire avec oxyde de manganèse, nickel oxyde d'yttrium (JFC-04) .....	63
Figure 5.17 Image TEM de C-SWNT du mélange ternaire avec oxyde de manganèse, nickel oxyde d'yttrium (JFC-04).....	64
Figure 5.18 Graphique de l'analyse thermogravimétrique du mélange avec nickel, molybdène et oxyde d'yttrium (JFC-05).....	65
Figure 5.19 Résultat de la diffraction de rayon X du mélange avec nickel, molybdène et oxyde d'yttrium (JFC-05).....	66
Figure 5.20 Image de microscopie électronique à balayage à haute résolution du mélange avec nickel, molybdène et oxyde d'yttrium (JFC-05) .....	66
Figure 5.21 Image TEM de C-SWNT du mélange avec nickel, molybdène et oxyde d'yttrium (JFC-05).....	67

Figure 5.22 Graphique comparatif des différents résultats d'analyse thermogravimétrique .....	68
Figure 5.23 Graphique comparatif des courbes de dérivée de la perte de masse .....	69
Figure 5.24 Résultats de spectroscopie Raman des cinq échantillons à une longueur d'onde de 514 nm .....	72
Figure 5.25 Résultats de spectroscopie Raman de la bande RBM des cinq échantillons à une longueur d'onde de 514 nm .....	73
Figure 5.26 Résultats de spectroscopie Raman des cinq échantillons à une longueur d'onde de 633 nm .....	74
Figure 5.27 Résultats de spectroscopie Raman de la bande RBM des cinq échantillons à une longueur d'onde de 633 nm .....	75
Figure 5.28 Résultats de spectroscopie Raman des cinq échantillons à une longueur d'onde de 785 nm .....	76
Figure 5.29 Résultats de spectroscopie Raman de la bande RBM des cinq échantillons à une longueur d'onde de 785 nm .....	77

## Liste des tableaux

Tableau 3.1 Sommaire du matériel expérimental consommable .....	21
Tableau 3.2 Conditions opératoires du réacteur plasma en préchauffe.....	21
Tableau 3.3 Conditions opératoires du réacteur plasma en régime permanent.....	22
Tableau 3.4 Séquence aléatoire des essais expérimentaux .....	24
Tableau 4.1 Récapitulatif des différentes propriétés d'intérêts de la phase liquide des différents mélanges .....	47
Tableau 5.1 Efficacité de la torche des différents essais.....	49
Tableau 5.2 Tableau sommaire de la composition des différents produits selon l'analyse de diffraction de rayons X.....	71
Tableau 5.3 Ratio comparatif des résolutions des bandes "G" et "D".....	77
Tableau 5.4 Résultats de la mesure de la surface spécifique (BET) .....	78
Tableau A.1 Tableau de synthèse des différentes méthodes de production .....	86

## **1. Introduction**

Le développement technologique qu'il a été possible de soutenir au courant du dernier siècle est en grande partie attribuable au développement de nouveaux matériaux. Que ce soit la découverte pure et simple de nouveaux composés, ou bien le développement de nouveau procédé de fabrication pour un matériau déjà connu, il va sans dire que le progrès scientifique a fait un bond de géant dans cette direction.

Ce progrès a permis à l'Homme de repousser les limites de son imaginaire. Un exemple classique est celui de l'exploration spatiale. Mais l'exemple ne s'arrête pas ici, pratiquement toutes les sphères de la vie humaine dépendent, d'une manière ou d'une autre, des matériaux utilisés. Que ce soit dans l'industrie de l'automobile, de la défense, des produits électroniques, de l'appareillage médical et même dans l'alimentaire, les matériaux jouent un rôle central.

Au courant des deux dernières décennies, d'énormes progrès en matière de caractérisation des matériaux et le raffinement des procédés de fabrication ont contribué à la naissance d'une nouvelle branche de cette science : les nanomatériaux.

### **1.1 Mise en contexte et problématique**

Les nanotubes de carbone (CNT) ont été découverts en 1991, au Japon, dans les laboratoires de recherches de la compagnie NEC par Sumio Iijima. Bien que la découverte lui soit attribuée, ils auraient été observés plusieurs années auparavant. Quoi qu'il en soit, cette date est considérée comme étant le jalon de départ de la recherche de ce secteur spécialisé.

Cela n'a pas pris beaucoup de temps pour que les chercheurs mettent en évidence les propriétés prometteuses des nanotubes de carbone. Ils ont même découvert qu'il en existait de différentes catégories. Les deux principales sont les nanotubes de carbone de type monoparoi et multiparoi. Celle qui fait l'objet de cette étude est de type monoparoi (C-SWNT).

Leur résistance mécanique serait des plus rigides qu'il existe. Ils pourraient conduire l'électricité et la chaleur avec une facilité inégalée. Leur comportement chimique, relativement neutre, pourrait servir comme une nouvelle structure de molécule, avec l'attachement ou non de groupement fonctionnel.

La liste des propriétés est longue et dépasse le cadre de ce mémoire, mais l'essentiel est que ces propriétés innovatrices s'ajoutent à leur dimensionnement (ratio longueur/diamètre) qui est exceptionnellement élevé. Cette complémentarité des propriétés avec leur dimensionnement confirme l'importance des nanotubes de carbone pour le développement technologique.

De point de vue économique, le potentiel des C-SWNT est évalué à quelques milliards de dollars. Par contre, l'opportunité économique ne sera réalisée que lorsque leur production ne sera plus limitée par la faible capacité de production de l'industrie. Ce défi attire déjà plusieurs millions de dollars en investissement. Le problème reste que les méthodes de synthèses utilisées en ce moment ne pourront pas résoudre cette impasse économique, étant donné que ces méthodes sont incapables de produire en continu et ne sont toujours pas expansives à des échelles de production supérieures [Roman *et al.*, 2004] .

Les plasmas thermiques ont des avantages qui semblent être optimaux pour la production efficiente de nanotubes de carbone, particulièrement en ce qui a trait à leur capacité d'opérer en simultanée comme source d'espèces activées et d'énergie thermique de procédé [Cota-Sanchez *et al.*, 2004] . Le développement du procédé et de la synthèse de C-SWNT devra capitaliser sur ces éléments clés du procédé par plasma thermique.

Au courant des dernières années, une équipe de recherche du laboratoire de plasma et nanomatériaux de l'Université de Sherbrooke a mis au point un procédé fonctionnel de synthèse de C-SWNT à grande échelle. Ce procédé permet la production de cent grammes par heure en continu de nanotubes à l'aide d'un mélange ternaire de catalyseurs.

Le problème actuel est qu'il existe plusieurs raisons de croire que les C-SWNT posent un risque important sur la santé et sécurité. Pour cette raison, les individus impliqués au développement de cette technologie doivent prendre en considération les risques sur la santé et conséquemment orienter leurs recherches sous cette conjoncture.

Au sein du groupe de recherche du laboratoire de plasma et nanomatériaux, les travaux de recherches doctorales d'Alinejad ont permis de mettre en évidence le caractère cytotoxique dominant du cobalt dans le contexte de la synthèse de nanotubes de carbone par plasma inductif thermique [Alinejad *et al.*, 2012] . Pour cette raison, l'utilisation du cobalt comme catalyseur a été jugée problématique.

Le défi est alors de trouver un catalyseur performant et sécuritaire qui pourrait remplacer le cobalt dans la production de nanotubes de carbone monoparoi par plasma inductif thermique, tout en offrant un rendement de production comparable.

## 1.2 Définition et objectifs du projet de recherche

La clef pour une production efficiente de C-SWNT, dans un procédé à plasma de haute température, est la formation de précurseurs de réaction. Il a été démontré que les nanotubes de carbones se forment par croissance sur les particules de catalyseurs, en phase condensée, d'un diamètre à l'échelle nanométrique. Comme il se veut, c'est-à-dire de favoriser cette croissance, optimiser la synthèse de ces nanotubes devra donc requérir la production de ces précurseurs dans un environnement avec un gradient de température adéquat.

Pour contrôler la production dans un réacteur à plasma inductif thermique, il existe un certain nombre de paramètres qui peuvent être contrôlés, tels que la pression du réacteur, la puissance du plasma, le débit volumique des différents gaz, le débit massique des poudres et le ratio carbone/catalyseur.

Dans le cadre de ce projet, les paramètres opératoires ont déjà été optimisés par le passé. Ceux-ci sont d'ailleurs présentés dans la section 3.3 de ce mémoire. La seule variable mise à l'étude sera la nature des catalyseurs.

Dans un premier temps, le premier objectif du projet de recherche est de trouver une alternative plus sécuritaire au cobalt.

Dans un deuxième temps, l'opportunité se présente de faire l'essai de différents catalyseurs qui ont fait l'objet d'études, avec des résultats positifs, au courant des dernières années. Étant donné que la synthèse par plasma inductif thermique n'est pas une méthode largement utilisée au sein de la Communauté scientifique, l'étude de « nouveaux » catalyseurs, qui ont été mis à l'essai dans d'autres systèmes, est une activité pertinente à ce stade.

## 1.3 Contributions originales

Les travaux de recherches de ce mémoire permettront d'évaluer la performance de différents catalyseurs pour la production à grande échelle de nanotubes de carbone monoparoi par plasma inductif thermique. De plus, un des objectifs intrinsèques est de pouvoir améliorer la sécurité

opérationnelle de la production de C-SWNT par l'élimination du cobalt dans la recette de catalyseurs.

Il est souvent mentionné dans la littérature qu'il n'existe pas encore de recette absolue pour la production de C-SWNT. Que ce soit le choix de catalyseurs ou bien leur proportion dans le mélange, il n'y a pas de consensus aujourd'hui à cet effet. Par l'étude de la performance de différents catalyseurs, un pas sera fait dans cette direction. De plus, les résultats récoltés permettront peut-être d'améliorer la compréhension des phénomènes de croissances des nanotubes de carbone.

En ce qui concerne le procédé de synthèse, les travaux reliés à cette recherche permettront d'améliorer l'alimentation de poudre par la mise en place et l'optimisation d'une nouvelle unité d'alimentation.

#### **1.4 Plan du document**

Ce mémoire est composé de six chapitres, incluant la présente introduction. Ces chapitres sont structurés de manière à présenter, dans un ordre logique, le cheminement de cette recherche. Tout d'abord, une revue de littérature est présentée. Celle-ci permet au lecteur de mieux comprendre le cadre théorique pertinent au projet ainsi que l'état de la connaissance actuelle. Ensuite, les procédures expérimentales sont présentées. Elles permettent de comprendre rigoureusement les méthodes et les moyens qui ont été utilisés. La section suivante est l'analyse thermodynamique, qui permet de comprendre l'état du système chimique. Les résultats sont par la suite présentés et interprétés. Le tout se terminant par une brève conclusion.



## **2. État de l'art**

Depuis les vingt dernières années, la science des nanotubes de carbone a progressé énormément. Quoique discuter de la totalité des facettes du sujet n'est pas l'objectif de ce travail, une exploration des différentes innovations, pertinentes au projet de recherche, est abordée dans cette revue de littérature.

Tout d'abord, les différentes méthodes de synthèses sont présentées, afin de situer la technologie utilisée. Ensuite, une présentation des différents travaux concernant les catalyseurs est abordée. Pour terminer avec une présentation des différents mécanismes de croissances des nanotubes.

### **2.1 Les différentes méthodes de synthèse de CNT**

La première méthode à être utilisée pour la synthèse de C-SWNT était celle par arc de décharge électrique. Depuis, une diversité de méthodes ont fait leur apparition. Au total, six méthodes, regroupées en trois catégories, sont couramment citées dans la littérature : la synthèse par arc de décharge électrique, la synthèse par ablation par laser, par dépôt chimique en phase vapeur, la synthèse avec du monoxyde de carbone à haute pression, par dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma, le procédé « CoMoCAT », ainsi que la synthèse par plasma inductif thermique. Un tableau résumant les différentes méthodes de synthèses présentées dans cette section est placé à l'annexe A.

#### ***2.1.1 La synthèse par arc de décharge électrique***

La synthèse par arc de décharge électrique a été la première méthode à être utilisée pour faire la synthèse de nanotubes de carbone. En fait, elle découle de la méthode de Kratschumer-Huffman, qui servait à faire la synthèse de fullerènes. Au départ, la méthode permettait seulement de faire la synthèse de nanotubes de carbone multiparois (C-MWNT), mais avec le temps, la technique a été étendue à ceux de types monoparois (C-SWNT) [Mann, 2006] .

La méthode se résume à appliquer un faible voltage (~12-25 V) et un courant élevé (50-120 A) à travers une distance d'environ 1 mm entre deux électrodes de graphite. Le tout est effectué sous une atmosphère d'hélium ou d'argon, à une pression allant de 100 à 1000 Torr. Les nanotubes sont ainsi formés à la cathode. Une représentation du montage est illustrée à la figure 2.1.

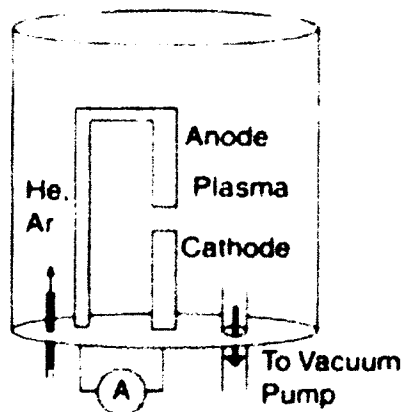


Figure 2.1 Schéma d'une chambre d'arc à décharge électrique [Mann, 2006]

Il a été démontré, par les travaux de Farhat *et al.*, qu'il était possible de définir le diamètre des C-SWNT synthétisés en contrôlant le ratio argon/hélium. En effet, les plus petits diamètres sont obtenus lorsque l'atmosphère est exclusivement constituée d'argon et ils augmentent linéairement, d'environ 0.2 Å, pour chaque 10% d'hélium contenu [Farhat *et al.*, 2001].

En ce qui concerne l'effet de la pression, Waldorff *et al.* ont déterminé qu'elle n'avait pas d'effet sur le diamètre des CNT. Il semblerait qu'elle a plutôt un effet sur le rendement total massique de la production. La pression optimale serait située dans la plage de 200 à 300 Torr [Waldorff *et al.*, 2003].

En ce qui concerne les catalyseurs, il semblerait que les plus populaires, selon Mann, sont l'yttrium et le nickel. Ces derniers permettraient l'obtention d'un rendement de 90% pour la production de C-SWNT, avec un diamètre variant de 1.2 à 1.4 nm [Mann, 2006].

### 2.1.2 La synthèse par ablation par laser

Les premiers chercheurs à développer la méthode par ablation par laser, sur une grande échelle, étaient du groupe de Smalley de la Rice University, en 1996. La technique, de façon générale, utilise un composé de graphite constitué de 1.2 at. % de catalyseurs de cobalt et de nickel pour 98.8 at. % de carbone comme cible. Ce matériau est par la suite placé dans un tube de quarts à 1200°C dans une atmosphère inerte d'hélium ou d'argon [Mann, 2006]. Un schéma du montage est placé à la figure 2.2.

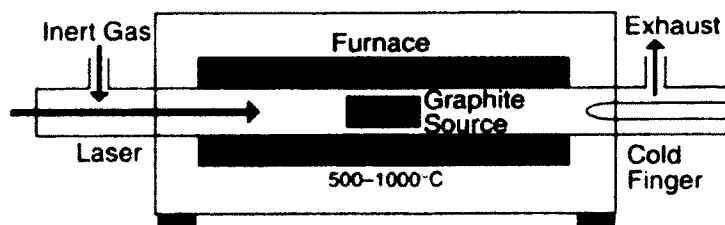


Figure 2.2 Schéma d'un montage d'ablation par laser [Mann, 2006]

Comme il peut être observé à la figure 2.2, le nuage de nanoparticules qui sera formé à la surface de contact du laser sur la pièce de graphite sera transporté et déposé sur la surface collectrice (*Cold Finger*). Le rendement de la méthode, tel qu'elle a été développée par le groupe de Smalley, est supérieur à 70%. Les nanotubes formés sont de type monoparoî et sont regroupés en assemblage de 100 à 500 tubes. Ces assemblages sont structurés dans un réseau de type triangulaire bidimensionnel, avec des mailles de longueur de 17 Å. Le diamètre des SWCNT est relativement uniforme avec une valeur de  $13.8 \pm 0.2$  Å et favorise une chiralité de type métallique (10,10) [Thess *et al.*, 1996].

Les principaux avantages de la technique par ablation laser est que la technique permet facilement de contrôler les différents paramètres d'opérations, de plus, elle est très sélective et permet d'obtenir des C-SWNT avec un haut rendement, d'une chiralité précise et avec une distribution étroite de diamètre. Par contre, comme plusieurs autres techniques, la méthode ne produit que quelques grammes de CNT par heure et il y a contamination des nanotubes par les catalyseurs métalliques.

### 2.1.3 Synthèse thermique

La synthèse thermique est une méthode qui utilise un environnement à « moyenne température », c'est-à-dire que la température ne dépasse jamais 1200°C. Dans ces conditions, l'activité thermique sert essentiellement à stimuler l'effet catalytique de la croissance des nanotubes de carbone. Il existe trois principales méthodes de synthèse thermique : la synthèse par dépôt chimique en phase vapeur, la synthèse par monoxyde de carbone à haute pression et la synthèse solaire.

#### 2.1.3.1 La synthèse par dépôt chimique en phase vapeur

La synthèse par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) comprend une large gamme de méthode de synthèse de CNT. De façon générale, la méthode consiste à injecter un gaz à forte teneur en carbone (p.-ex. un hydrocarbure) dans une fournaise à « moyenne température », sous atmosphère inerte, où il y a présence d'une surface, un substrat contenant des catalyseurs. Sur ce substrat, il y aura croissance de CNT à partir de la décomposition catalytique du gaz riche en carbone. Un schéma de l'appareillage est présenté à la figure 2.3.

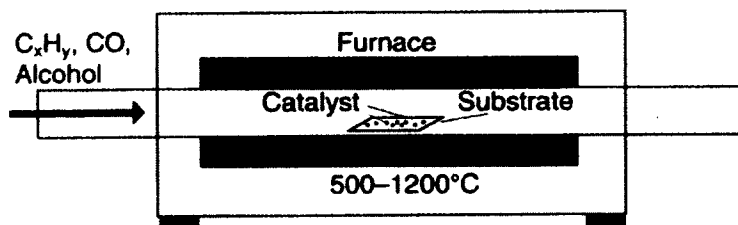


Figure 2.3 Schéma d'un réacteur type à synthèse par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [Mann, 2006]

Les principaux avantages liés à cette méthode sont qu'elle offre des nanotubes de carbone de grande qualité, avec peu d'impuretés. De plus, il est possible d'avoir des rendements de plus de 99%, soit les meilleurs. Mais probablement sa plus grande qualité, est que la CVD permet de diriger la croissance des CNT de façon précise et de les positionner de façon unitaire et côte à côte. Tous ces avantages font en sorte que la CVD est probablement la méthode de synthèse la plus intéressante pour l'industrie de l'électronique [Mann, 2006] .

De façon générale, les meilleurs catalyseurs sont le Fe, Ni et le Co sous forme nanométrique et en utilisant de l'éthylène ou bien de l'acétylène comme source de carbone [Popov, 2004] . Par contre, d'autres agencements de catalyseurs et source de carbone sont possibles. Par exemple, Cassell *et al.* ont été en mesure, en 1999, de produire en grande quantité des C-SWNTs, avec du méthane et un catalyseur bimétallique de Fe et Mo, sur un support d'*alumina-silica*. Le résultat était des C-SWNTs isolés et regroupés avec une distribution de diamètre de 0.7–5 nm, avec un pic de population à 1.7 nm. Le rendement tournerait autour de 47 % [Cassell *et al.*, 1999] .

La technique par CVD est également connue pour produire des assemblages de C-SWNT de longue taille. En 2002, L'équipe de Zhu *et al.* ont été en mesure de synthétiser des nanotubes de

plusieurs centimètres de long (10-20 cm). La matière première était du n-hexane avec du thiophène, le tout avec du Fe comme catalyseur [Zhu *et al.*, 2002] .

#### 2.1.3.2 La synthèse avec du monoxyde de carbone à haute pression (HiPco)

La synthèse par monoxyde de carbone à haute pression (HiPco) peut être considérée comme une variante de la synthèse par CVD. En soit, la différence consiste à utiliser des catalyseurs sous forme d'aérosols, de dimensions nanométriques. Une illustration du procédé est représentée à la figure 2.4.

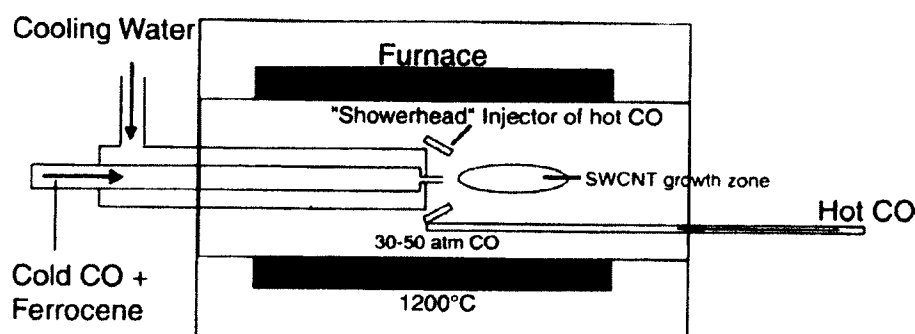


Figure 2.4 Schéma d'un réacteur à synthèse par monoxyde de carbone à haute pression (HiPco) [Mann, 2006]

Les catalyseurs utilisés sont souvent du  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  et du  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  et la source de carbone, évidemment, est du CO. Le four est maintenu entre 900-1 100°C et à une pression de 30-50 atm. Les C-SWNT sont produits à la suite d'une réaction de dismutation entre les catalyseurs et le CO. Des rendements de près de 97% peuvent être atteint et la distribution des diamètres va de 0.7-1.1 nm [Mann, 2006] .

Les travaux de Pavel *et al.* ont permis de déterminer qu'en modifiant la pression du système ainsi que la composition des catalyseurs, il était possible de contrôler le diamètre des tubes et le rendement de la production [Hongije Dai *et al.*, 1999] .

Cependant, la synthèse HiPco ne produit pas plus que quelques grammes par heure. De plus, les nanotubes produits sont fortement contaminés par des nanoparticules de Fe [Park *et al.*, 2006] . Au départ, Nikolaev *et al.*, produisait, en 1999, 1.38 mg/h [Nikolaev *et al.*, 1999] . Par après, ce

nombre a augmenté à 0.45g/h par Bronikowski *et al.* [Bronikowski *et al.*, 2001] . Mais dans tous les cas, la méthode HiPco est de très petit volume.

#### 2.1.3.3 La synthèse par dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma (PECVD)

La synthèse par dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma (PECVD) prend son origine dans des applications en microélectroniques, où l'on voulait diminuer la température du substrat où les nanotubes croissent ; pour des raisons de contrainte thermique.

L'idée générale de la PECVD est de procéder à la décomposition de la source de carbone, par l'utilisation d'un plasma, en amont du substrat catalytique. De cette manière, il est anticipé que l'activité catalytique pourra s'effectuer à plus basse température. Il existe plusieurs types de PECVD, un bon exemple est celui utilisé par Li *et al.*, lors de leur étude de la croissance préférentielle de SWCNT semi-conducteur, tel que présenté à la figure 2.5 [Li *et al.*, 2004] .

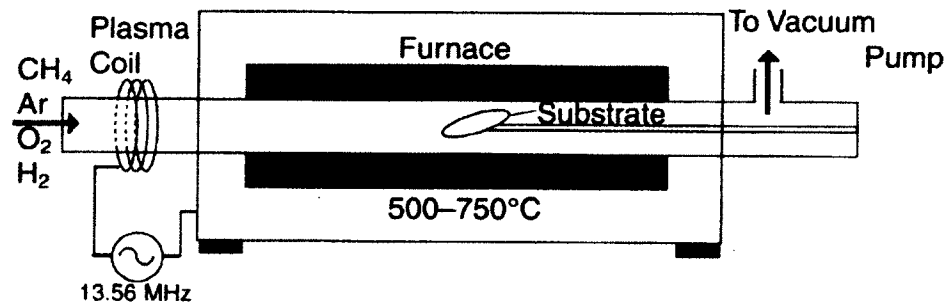


Figure 2.5 Schéma d'un PECVD de type RF [Li *et al.*, 2004]

Il existe plusieurs variantes à la synthèse par PECVD, certaines vont utiliser, par exemple, un assemblage chauffé au rouge afin de procéder au craquage des hydrocarbures [Mann, 2006] . Des systèmes à plasma à courant continu (DC), à micro-ondes, existent également sous plusieurs formes [Mann, 2006] . En soit, la synthèse par PECVD est un hybride entre la synthèse par CVD et la synthèse par plasma [Mann, 2006] . Cette dernière méthode sera abordée à la prochaine section.

#### 2.1.3.4 Le procédé « CoMoCAT »

Le procédé CoMoCAT a été développé à l'Université de l'Oklahoma, au début des années 2000, par l'équipe de recherche du Professeur Daniel Resasco. Il ressemble de près au procédé HiPco, dans le sens que sa source de carbone provient de monoxyde de carbone et que celui-ci réagit par

une réaction de dismutation pour produire des C-SWNT. Les catalyseurs utilisés sont, tel qu'indiqué par le nom de procédé, du cobalt et du molybdène. Ces derniers sont déposés sur un substrat de silicate et sont soumis à des conditions opératoires allant de 700 - 950°C, avec une pression de 1 à 10 atm [Resasco *et al.*, 2002] .

Cette méthode comporte de nombreux avantages. Le premier est qu'elle permet l'obtention d'un rendement relativement élevé, situé à environ 0.25 g C-SWNT par gramme de catalyseurs, ce qui permet d'obtenir une sélectivité de plus de 80 % pour les nanotubes. De plus, leur qualité est très bonne et ils possèdent une faible variance de diamètre intérieur. Le ratio longueur/diamètre intérieur se situe dans les alentours de 1 000 [Resasco *et al.*, 2002] .

Ensuite, le procédé permet facilement une mise à l'échelle. Pour illustrer ce fait, suite au dépôt du premier brevet, en 2001, la compagnie *SouthWest NanoTechnologies* a été créée et opère aujourd'hui le procédé à l'aide d'un réacteur à lit fluidisé; le tout avec de faibles coûts de production [Resasco *et al.*, 2005] .

Le principal inconvénient du procédé CoMoCAT se retrouve au niveau du substrat, qui supporte les catalyseurs. Celui-ci est difficile à séparer des nanotubes de carbones. Ce qui complexifie appréciablement la purification des produits.

#### 2.1.3.5 La synthèse par plasma inductif thermique

La méthode de synthèse par plasma inductif thermique est une spécialité du Département de génie chimique de l'Université de Sherbrooke. Elle consiste à utiliser une torche de plasma à radiofréquence (RF) pour effectuer une évaporation directe de noir de carbone et de catalyseurs métalliques. Un schéma du montage est présenté à la figure 3.1, dans la section descriptive du montage expérimentale, en 3.1.

Au cours des dernières années, plusieurs recherches et travaux ont été effectués sur la méthode de synthèse par plasma inductif thermique. Ces travaux ont notamment permis d'optimiser la production de C-SWNT par l'utilisation de noir de carbone de type « Monarch 280 », avec un mélange de trois catalyseurs métalliques (nickel, cobalt et d'oxyde d'yttrium) en proportion massique respective de 98.4/0.6/0.6/0.4 [Kim *et al.*, 2009] .

Il est important de mentionner qu'au départ, un mélange de deux catalyseurs était utilisé dans la production de C-SWNT, suite aux recommandations des travaux de Guo *et al.* [Guo *et al.*, 2000]. Faire l'étude des effets d'un ajout d'un troisième catalyseur était une avancée importante des dernières années par l'équipe du professeur Soucy.

Les nouvelles percées ont permis d'obtenir un rendement massique de l'ordre de 40%, et ce, pour une production d'environ 100 g/h [Kim *et al.*, 2009]. Il a également été possible d'augmenter le rendement massique, en procédant à une purification *in situ*, par l'injection de gaz oxydant (air ou oxygène). De cette manière, les travaux de Shahverdi ont permis d'atteindre un rendement de 60%, par l'élimination du carbone amorphe, ainsi qu'une distribution plus étroite des diamètres des SWCNTs produits [Shahverdi, 2008].

## 2.2 Les catalyseurs utilisés pour la synthèse de C-SWNT

L'utilisation de catalyseurs est essentielle à la synthèse de C-SWNT. Peu importe la méthode utilisée, la transformation du carbone en requiert. De façon générale, les catalyseurs utilisés sont des métaux de transitions. Plus particulièrement, les principaux retrouvés dans la littérature sont le Fe, Co et le Ni. Il existe également des recherches qui démontrent la possibilité d'utiliser du Pd, Mo et Mn [Depuis, 2005].

Comme il a été mentionné à la section précédente, il a été préalablement démontré à l'Université de Sherbrooke que l'utilisation de trois matériaux comme catalyseurs (Ni, Co,  $Y_2O_3$ ) était favorable à la synthèse de SWCNT. Cette découverte a été l'aboutissement de plusieurs années de travail au sein de l'équipe de recherche. In brevet canadien a été déposé en 2003, qui concernait, en partie, des avancements sur le choix de catalyseurs [Cota-Sanchez *et al.*, 2006]. Ce brevet porte sur d'autres éléments du procédé, dont, par exemple, le dimensionnement de la feuille de graphite circulaire présente dans la première section du réacteur.

Toujours en ce qui concerne les catalyseurs, le jalon le plus important se retrouve à être l'article de Kim *et al.* de 2007, qui stipule pour une première fois, que le mélange des trois catalyseurs, avec Ni, Co et  $Y_2O_3$ , est celui qui offre le meilleur rendement massique [Kim *et al.*, 2007].

Choisir quels catalyseurs utilisés n'est pas une décision facile à prendre ; d'autant plus que les mécanismes de croissances des CNT ne sont toujours pas compris dans leur ensemble. En 2006, Deck et Vecchio ont publié un important article qui stipulait que la faible solubilité du carbone et



l'instabilité relative des carbures associés (lors de la synthèse) faisaient en sorte que parmi tous les métaux de transition, seulement le Fe, le Co et le Ni sont capable de produire des SWCNTs [Deck et Vecchio, 2004] .

Par contre, comme le suggère Bhaviripudi *et al.*, cette conclusion de Deck et Vecchio va à l'encontre de plusieurs observations expérimentales issues du milieu scientifique. Ils ont notamment pu faire la démonstration que de l'or, sous forme nanométrique, pouvait être utilisé pour la synthèse de SWCNT par CVD [Bhaviripudi *et al.*, 2007] .

Des catalyseurs non métalliques pourraient également être utilisés. Un exemple prometteur est celui de Steiner III *et al.*, qui ont fait la démonstration que de la zircone ( $ZrO_2$ ) pouvait être utilisé pour faire la synthèse de SWCNT dans un réacteur CVD [Steiner III *et al.*, 2009] .

### 2.3 Les mécanismes de croissance des C-SWNT

Après avoir discuté des différentes méthodes de synthèses ainsi que des divers catalyseurs qui sont utilisés, il est intéressant de constater qu'il existe une variété de méthodes pour créer des nanotubes de carbone de type monoparoi. Gavillet *et al.* suggère que, étant donné les importantes similitudes au niveau de leur morphologie, notamment au niveau de la disposition des tubes autour des nanoparticules de catalyseurs et le diamètre des C-SWNT, ils seraient produits par un mécanisme de croissance commun [Gavillet *et al.*, 2001] .

Le premier modèle intégral qui a tenté d'expliquer la croissance des C-SWNT est un modèle V-L-S (*Vapor-Liquid-Solid*), mis à l'avant par Saito *et al.* [Saito *et al.*, 1994] . Ce modèle suggère la formation d'une vapeur de métal et de carbone à la suite du passage dans l'arc électrique. Cette vapeur formerait une gouttelette, après refroidissement, qui serait sursaturé en carbone. Ce phénomène causerait la ségrégation du carbone à la surface de la gouttelette, ce qui formerait les C-SWNT, jusqu'à la température de solidification. Des observations expérimentales indiqueraient que deux situations surviennent lors de ce mécanisme, dépendamment de la dimension des catalyseurs. Si les catalyseurs sont de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, il y a formation d'un grand nombre de tubes à leur surface [Saito *et al.*, 1994] . En contrepartie, lorsque les nanoparticules de catalyseurs sont en dessous de 5 nm, il y a généralement un seul C-SWNT et celui-ci est souvent encapsulé à l'extrémité, étant donné que l'ordre de grandeur du catalyseur

correspond à celui du diamètre des nanotubes [Dai *et al.*, 1996] . Un schéma de ce mécanisme est présenté à la figure 2.6.

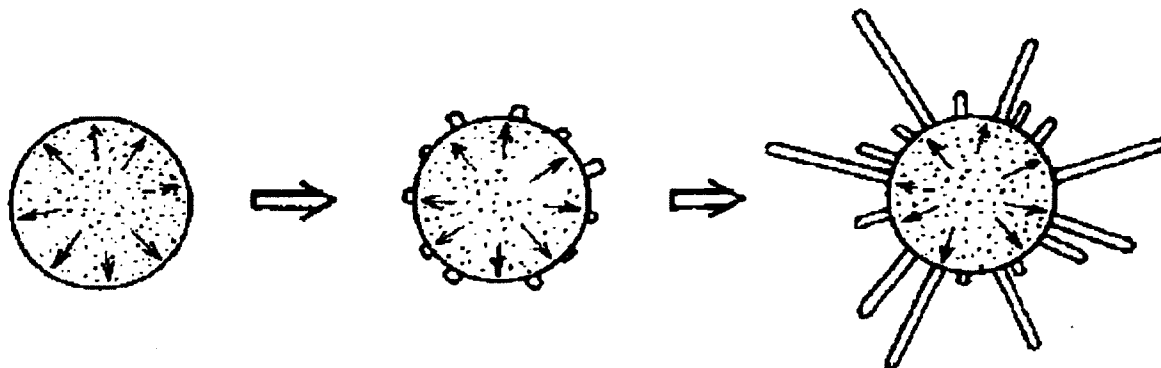


Figure 2.6 Modèle de croissance de C-SWNT de type V-L-S proposé par Saito *et al.* [Saito *et al.*, 1994]

Au cours des années suivantes, diverses équipes ont proposé d'autres modèles. Celle de R. Smalley, en 1996, a proposé le modèle «scooter», qui est en fait un modèle basé sur une croissance à l'extrémité (*tip growth*) [Thess *et al.*, 1996] . Il stipule que les catalyseurs, de dimension atomique, tournent autour de la section ouverte du cylindre des nanotubes de carbone, ce qui permet d'éviter que ceux-ci se ferment et permettent de lier d'autres atomes de carbone, afin d'en allonger la structure.

Un troisième modèle a été présenté en 2000 par Kataura *et al.*, qui sépare le mécanisme de croissance en trois étapes distinctes [Kataura *et al.*, 2000] . Ces trois étapes sont présentées à la figure 2.7. La première, consiste en la formation d'agrégats de carbone et de fullerènes, qui sont absorbés à la surface des nanoparticules liquides des catalyseurs. Dans la deuxième étape, la baisse de température arrête l'alimentation des agrégats de carbone et de fullerènes. Les nanoparticules de catalyseurs deviennent recouvertes de capsules de carbones, qui serviront comme matrice pour les C-SWNT. Pour terminer, la dernière étape a lieu à la température de l'eutectique du mélange métal-carbone. Le carbone contenu dans les catalyseurs est ajouté à la matrice, ce qui crée la croissance des C-SWNT [Kataura *et al.*, 2000] . Ce dernier élément est particulièrement important, car il dicte la température d'opération du réacteur, qui doit s'approcher le plus possible de celle de l'eutectique.

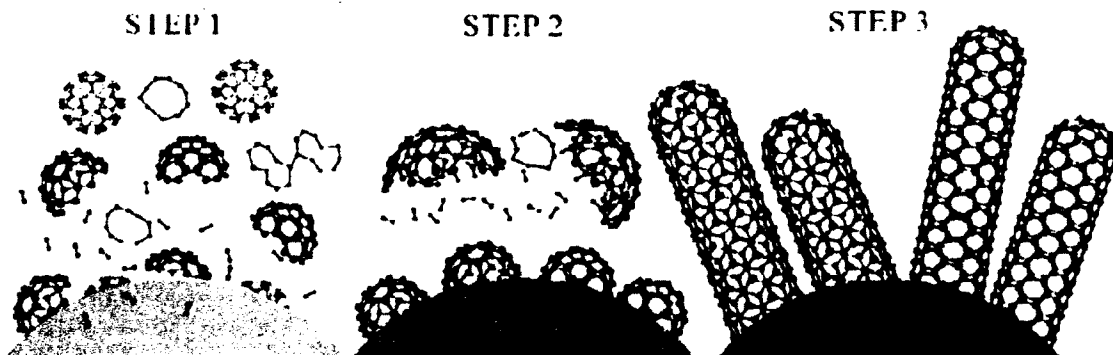


Figure 2.7 Modèle de croissance en trois étapes par Kataura [Kataura *et al.*, 2000]

La difficulté majeure du modèle de Kataura est que la totalité du carbone contenu dans les C-SWNT provient du carbone contenu dans les nanoparticules de catalyseurs. Or, il a été démontré que la quantité de carbone présent dans un assemblage de C-SWNT était supérieure à celle pouvant être contenue dans une nanoparticule de catalyseur ; ce qui implique nécessairement qu'un apport de carbone gazeux est nécessaire [Gavillet *et al.*, 2004] .

C'est l'équipe de Gavillet *et al.* qui a fait progresser la compréhension du mécanisme de croissance par l'amélioration du modèle V-L-S de Satio *et al.*. En premier lieu, ils ont confirmé, par des analyses MET, que le mécanisme de ségrégation radiale rapide du carbone vers la paroi externe des gouttelettes était valide, étant donné l'absence de carbone à l'intérieur des nanoparticules de catalyseurs et la forte concentration de carbone en surface [Gavillet *et al.*, 2001] . Par la suite, ce qui rend leur apport original, est qu'ils ont présenté un mécanisme qui explique la présence de carbone graphitique, ainsi que de nanotubes. Un schéma de ce mécanisme est illustré à la figure 2.8.

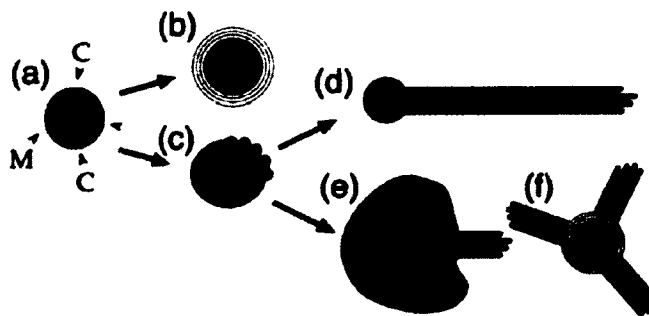


Figure 2.8 Mécanisme de croissance de cordes de C-SWNT selon Gavillet *et al.* [2001]

La première étape, présentée en (a), comme il est le cas généralement, est la formation d'une nanoparticule de catalyseur sursaturée en carbone. Ensuite, lors du refroidissement, il y a compétition entre la formation de carbone graphitique (b) et de nanotubes de carbone (c). La formation de carbone graphitique serait attribuée à une structure d'équilibre, alors que les nanotubes seraient la conséquence d'une instabilité de surface. Ensuite, une fois la formation des nanotubes est initiée, deux scénarios se présenteraient. Le premier (d) est une formation complète par croissance à la racine et le deuxième, une cessation du processus par condensation de carbone amorphe (e) ou bien la formation de couche graphitique (f) [Gavillet *et al.*, 2001] .

En complément à ce modèle, il a été observé qu'il existe une couche limite, sous forme liquide, qui servirait de site de croissance pour les C-SWNT ; celle-ci pourrait contenir jusqu'à 50% de carbone [Krivoruchko et Zaikovskii, 1998] . Cette couche, qui resterait liquide étant donné la sursaturation du carbone, bien en dessous du point eutectique du mélange, contrairement au noyau qui se solidifierait, serait issue de la ségrégation du carbone dans les gouttelettes de catalyseur et serait également alimentée par un apport de carbone gazeux [Larouche *et al.*, 2005] . Un schéma d'une telle goutte est présenté à la figure 2.9.

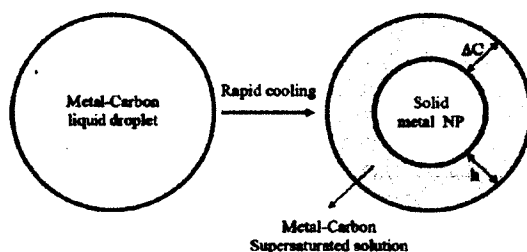


Figure 2.9 Structure d'une nanoparticule de catalyseur après la ségrégation rapide du carbone, avant la nucléation de C-SWNT [Larouche *et al.*, 2005]

Il a également été démontré que la croissance des C-SWNT est dirigée par un processus de diffusion ayant une énergie d'activation d'un ordre de grandeur similaire à une diffusion en milieu liquide (30 - 40 kJ/mol). Ce qui explique pourquoi la vitesse de croissance des C-SWNT est relativement élevée ( $> \mu\text{m/s}$ ) [Jost *et al.*, 2002] .

Ces derniers éléments permettent de mieux comprendre l'importance de la température de fonctionnement du réacteur. Il en découle que la synthèse doit se faire dans une fenêtre thermique qui permet le passage de phases condensées avec un temps de résidence suffisant. Cet élément sera capital lors de l'analyse thermodynamique, abordé plus loin.

Pour terminer, un nouveau mécanisme de croissance, basé sur le modèle V-L-S de Gavillet *et al.*, tente d'offrir la cinétique des instabilités de surfaces nécessaire à la croissance des C-SWNT. Une précision que Gavillet *et al.* n'offrent pas. Ce modèle, développé par Larouche *et al.*, fait appel à la convection de type Bénard-Marangoni et est appelé *Bénard-Marangoni instability (BMI)*. Sans rentrer dans les détails de la mécanique de ce mode de transport, les éléments généraux sont présentés.

L'effet Marangoni consiste en un mode de transport qui implique la création de cellules hexagonales (appelé cellules de Bénard), disposé dans un plan trigonal, qui est constitué d'un mouvement de convection en forme d'anneau. Un schéma et une image de ce mode de transport sont présentés à la figure 2.10.

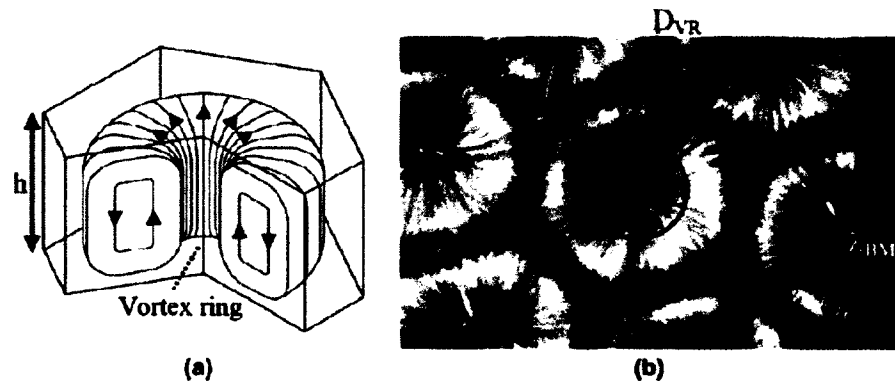


Figure 2.10 Figure 10 (a) Vue de face d'une unité de convection hexagonale de profondeur  $h$ . (b) Vue de dessus d'une cellule de Bénard-Marangoni de longueur d'onde dans une huile de silicone avec des particules d'aluminium [Guyon *et al.*, 1991]

Ce qui est intéressant dans ce modèle, est qu'il explique l'approvisionnement de carbone gazeux à l'interface liquide-gaz de chaque unité, dont le transport massique résulterait du gradient des tensions de surfaces. De plus, il offre une cinétique expliquant la formation des C-SWNT. Le carbone dissout dans la mince couche liquide circulerait dans les anneaux jusqu'à se cristalliser à l'interface liquide-solide et formerait, maille par maille, la structure du C-SWNT. Ce dernier serait par la suite poussé vers l'extérieur, entraîné par le mouvement convectif de la cellule [Larouche *et al.*, 2005]. Un dernier schéma de ce mécanisme est illustré à la figure 2.11.

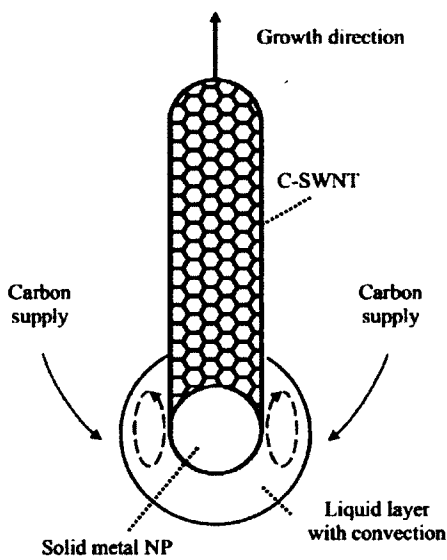


Figure 2.11 Schéma de la croissance d'un C-SWNT isolé sur une nanoparticule métallique [Larouche *et al.*, 2005]

Les différents modèles présentés dans cette section permettent de constater qu'il existe une convergence vers un modèle de croissance commun, quoique multifactoriel. Pourvu que le ou les catalyseurs permettent le transport du carbone et l'activité entre ce dernier avec la structure croissante des C-SWNT, il y a lieu de croire qu'il existe une diversité de méthode de synthèse ; tel qu'il est le cas aujourd'hui. Il ne serait pas surprenant d'en voir d'autres apparaître dans les prochaines années.

### 3. Procédures expérimentales, matériel et techniques de caractérisation

#### 3.1 Appareillage

Le système de plasma inductif utilisé actuellement est composé de deux sections (voir Figure 3.1). La première section comprend : la torche de plasma inductif, utilisée pour la vaporisation du mélange des réactifs, le réacteur, où la croissance des nanotubes de carbone a lieu, et la zone de refroidissement, où le procédé se termine. La deuxième section comprend : le système de filtration et de collecte utilisé pour séparer les produits du plasma et des gaz de refroidissement.

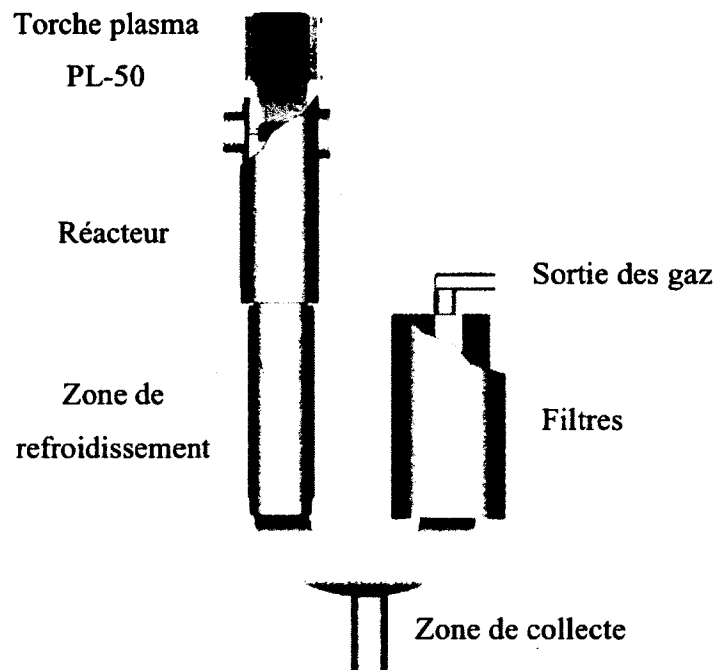


Figure 3.1 Montage expérimental du procédé de synthèse de C-SWNT par plasma inductif thermique

La torche à plasma est composée d'un solénoïde à cinq tours qui entoure un tube concentrique de quartz. La torche est alimentée par un courant de 60 kW RF avec une fréquence d'oscillation de 3 MHz. Son diamètre intérieur est de 50 mm. Plusieurs différents types de gaz à plasma peuvent également être utilisés, de l'hélium par exemple, ainsi que des hydrocarbures, comme de l'acétylène, du méthane ainsi que des mélanges. Ces caractéristiques permettent de contrôler avec précision la température du plasma et la densité des particules, ce qui permet d'incorporer des matériaux à base de carbone directement dans le plasma. L'alimentation de ces poudres de

carbone et des catalyseurs est contrôlée par un alimenteur à poudre, qui permet d'injecter à des débits différents, modifiant ainsi la concentration des réactifs à l'intérieur du plasma. Ces réactifs, sous forme solide, sont introduits de façon axiale à travers une sonde refroidie à l'eau, située au centre de la torche à plasma.

Le réacteur, ainsi que les zones de refroidissement, sont composés de tubes en acier inoxydable à parois double, refroidi à l'eau. La section du réacteur comprend également plusieurs ports d'accès, permettant d'effectuer des mesures spectroscopiques et d'injecter des catalyseurs ou d'autres espèces chimiques réactives.

Les systèmes de filtration et de collecte sont constitués d'un tube de collecte de suie pour récupérer les particules lourdes ainsi qu'un filtre poreux métallique trois stages, en acier inoxydable, pour les particules fines résiduelles, où sont contenu les C-SWNT. Les gaz résiduels sont évacués par la pompe à vide.

### 3.2 Matériel

Pour opérer la torche, trois différents débits de gaz sont utilisés. Le premier, le gaz central, est le principal gaz qui servira à créer le plasma. Le second, le gaz de gainage, est injecté tangentiellement et sert principalement à protéger la paroi interne de la forte charge thermique du plasma. Le troisième, le gaz porteur, de l'argon uniquement, sert à transporter par effet pneumatique les poudres de synthèse.

Les poudres de synthèses sont principalement constituées de carbone, suivie de catalyseurs. Ces catalyseurs, de tailles microscopiques, servent naturellement à produire les nanotubes de carbone. Il y a d'abord les catalyseurs de la recette originale, soit le nickel, le cobalt ainsi que le trioxyde d'yttrium. Pour les catalyseurs à l'étude, il y a le dioxyde de manganèse, le dioxyde de zircon et du molybdène.

Un tableau récapitulatif du matériel de synthèse est proposé au tableau 3.1.



Tableau 3.1 Sommaire du matériel expérimental consommable

<b>Gaz central</b>	Ar + H <sub>2</sub> (préchauffe)
	He (synthèse)
<b>Gaz de gainage</b>	Ar
<b>Gaz porteur</b>	Ar
<b>Catalyseurs originaux</b>	Co
	Ni
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Catalyseurs à l'étude</b>	Mo
	MnO <sub>2</sub>
	ZrO <sub>2</sub>

### 3.3 Conditions opératoires

Suite à de nombreux essais à travers les années, le groupe de recherche a déterminé les conditions opératoires optimales pour opérer une synthèse de C-SWNT avec le procédé par plasma inductif thermique. Quatre paramètres sont contrôlés : le courant RF provenant du générateur, le débit volumique des trois différents gaz, le débit massique de l'alimentation en poudre ainsi que la pression du réacteur. Les différents paramètres d'opérations sont placés aux tableaux 3.2 et 3.3.

Tableau 3.2 Conditions opératoires du réacteur plasma en préchauffe

<b>Paramètres</b>	<b>Valeurs (SLPM)</b>	<b>Espèces</b>
Débit gaz central	27	Ar
Débit gaz de gainage	75	Ar
Débit gaz de gainage	10	H <sub>2</sub>
Débit gaz porteur	-	-
Puissance du générateur	39 kW	-
Pression	66 kPa	-

Tableau 3.3 Conditions opératoires du réacteur plasma en régime permanent

Paramètres	Valeurs (SLPM)	Espèces
Débit gaz central	27	Ar
Débit gaz de gainage	180	He
Débit gaz porteur	5	Ar
Puissance du générateur	44 kW	-
Pression	66 kPa	-

En termes de séquence opératoire, il faut préciser que le réacteur doit être préchauffé avant de procéder à la synthèse. Cette préchauffe se fait en remplaçant l'hélium du gaz central par de l'hydrogène. Cette alternance du gaz se fait pour des raisons économiques, étant donné le fort prix de l'hélium. Après environ vingt minutes de préchauffe, les gaz plasma sont changés et l'hélium est injecté avec la poudre de synthèse. En régime permanent, le profil thermique du réacteur devrait ressembler aux résultats de la simulation présentée à la figure 3.2.

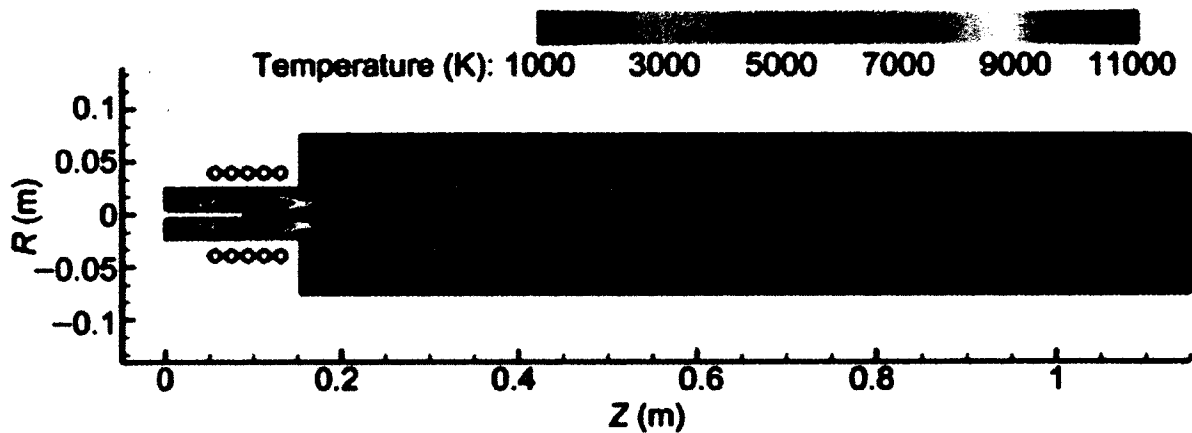


Figure 3.2 Schéma d'un rendu de simulation en 2-D de la distribution de la température dans un réacteur plasma avec les conditions opératoires utilisées dans la synthèse de C-SWNT [K. S. Kim et al., 2009]

Cette dernière figure met en évidence le large gradient de température du réacteur. Le cœur du plasma est à environ 10 000 K, jusqu'à dans les alentours de 1000 K à la sortie du tube de graphite. On peut également y observer l'effet du tube de graphite, qui permet de maintenir une plage de température entre 3 000 et 5 000 K pendant une plus grande section.

En plus de la simulation, certaines données thermiques du système sont collectées par un système d'acquisition informatisé avec le logiciel Labview. Dans un premier temps, un bilan énergétique est effectué à l'aide de la variation de la température de l'eau de refroidissement et l'énergie transmise par le générateur via la torche plasma. Ce bilan énergétique sera discuté en profondeur au chapitre 5.1.

Dans un second temps, trois sondes sont placées à l'intérieur du système, afin de mesurer la température des gaz à la sortie du réacteur, dans la section de refroidissement ainsi que la température de la paroi extérieure du tube de graphite au réacteur. Naturellement, prendre la température plus en amont est difficile étant donné la température limite des thermocouples de type K utilisé. Cependant, à l'aide d'un pyromètre, la température du tube de graphite à l'entrée, soit juste à la sortie de la torche, peut être mesurée (à travers un hublot). C'est la température la plus élevée qui peut être directement mesurée avec le montage utilisé. Une image du réacteur avec les différents thermocouples est présentée à la figure 3.3.

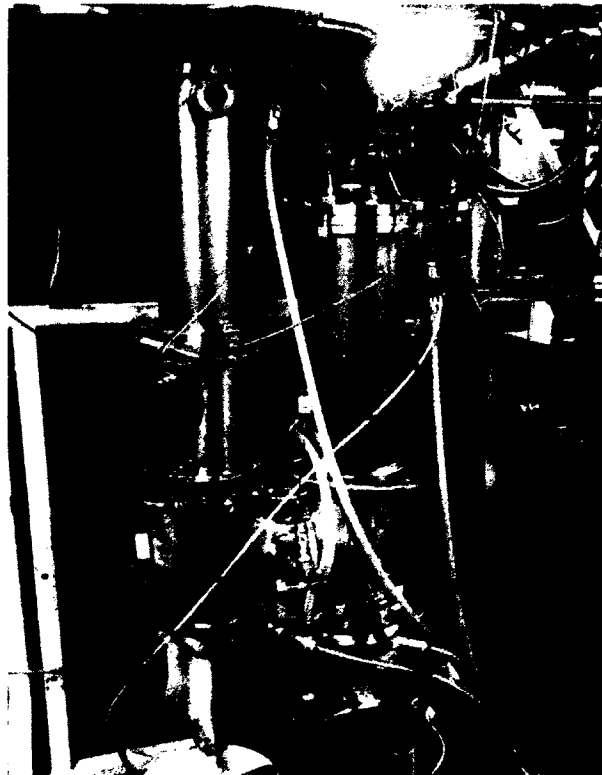


Figure 3.3 Image du réacteur plasma avec le positionnement de différents thermocouples

### 3.4 Planification des essais

Comme l'intérêt de cette étude est de comparer le rendement de la synthèse de C-SWNT de différentes recettes, il est primordial de procéder de sorte à éliminer le biais expérimental. Pour cette raison, l'ordre des essais expérimentaux a été conçu de manière aléatoire. La séquence aléatoire des essais est présentée au tableau 3.4.

Tableau 3.4 Séquence aléatoire des essais expérimentaux

Séquence des essais	Numéro d'identification	Catalyseur analysé
1	JFC-01	Co
2	JFC-05	Mo
3	JFC-02	Ni (quantité double)
4	JFC-04	MnO <sub>2</sub>
5	JFC-03	ZrO <sub>2</sub>

Ce plan consiste à l'ordre dans lequel les essais expérimentaux ont été effectués. La seule exception est le test de référence, qui avait préalablement effectué.

Il est important de mentionner ici que le projet de recherche ne se résume pas à seulement cinq essais. En fait, près d'une quinzaine d'essais ont été effectués au total. Certains ont été répétés à plusieurs reprises étant donné des complications techniques liées à l'implantation du nouvel alimenteur de poudre et les rénovations du laboratoire; sans compter les complications liées à l'opération normale du procédé. En résumé, ces cinq essais représentent le fruit de plusieurs tentatives.

### 3.5 Techniques de caractérisation

Comme il est vrai pour les autres secteurs de la nanotechnologie, le choix des techniques de caractérisation appropriées est un élément capital du projet de recherche. Continuellement, les méthodes de caractérisations sont améliorées et parfois de nouvelles font leur apparition.

En ce qui a trait à l'analyse des nanotubes de carbone, plusieurs choix de méthodes s'offrent au chercheur. Dans le cadre de ce projet de recherche, l'objectif principal de la caractérisation est de déterminer la qualité de C-SWNT produit. Au-delà de cet objectif, la morphologie générale du

produit final ainsi que l'état terminal des catalyseurs sont également vérifiés. Pour effectuer ces analyses, six méthodes de caractérisations sont utilisées : l'analyse thermogravimétrique, la diffraction à rayons x, le microscope électronique à balayage à haute résolution, le microscope électronique à transmission, la spectroscopie Raman et la mesure de la surface spécifique. Bien entendu, d'autres méthodes auraient pu être utilisées, mais le choix proposé ci-haut permet amplement de vérifier les aspects essentiels à l'étude.

### 3.5.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une méthode d'analyse qui consiste à vérifier la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température. Le tout se fait sous atmosphère contrôlée, avec un gaz inerte ou oxydant, et une variation de température qui respecte une pente croissante en fonction du temps.

Étant donné que les catalyseurs métalliques peuvent résister à des températures plus élevées que le carbone, qui s'oxyde totalement avant 800°C, les résultats d'un ATG peuvent être utilisés pour évaluer la perte de masse attribuable au carbone. De plus, il a été observé par le passé que la variation massique attribuable au carbone serait en fait composée d'une perte successive des trois principales formes allotropiques du carbone : le carbone amorphe, les C-SWNT ainsi que les nanoparticules de graphite [Shahverdi et Soucy, 2011] .

L'appareil utilisé pour effectuer les mesures est de la compagnie *TA Instruments* et le modèle « TGA 2050 Seteram thermal analyser ». Les conditions d'opérations étaient les suivantes :

- Pente : 10°C/min
- Gaz : 20% O<sub>2</sub> + 80% Ar
- Débit des gaz : 40 Std cm<sup>3</sup>/min
- Masse initiale des produits : 10 - 12 mg

### 3.5.2 Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X est une technique d'analyse qui scrute l'ordre cristallin de la matière. Relativement simple à effectuer et flexible d'utilisation, elle permet un examen non destructif du produit. Le diffractomètre utilisé est un X'Pert Pro de la compagnie PANalytical. Le logiciel d'analyse est JADE, version 7.

La principale limitation de la DRX avec cette analyse est qu'il n'y a pas de structure cristalline suffisamment développée, au niveau des nanotubes de carbone, pour engendrer une réponse ordonnée et répétitive sur le diffractogramme. Néanmoins, la DRX peut être utilisée pour identifier et déterminer les différentes espèces de catalyseurs. De plus, il indique leur état, ce qui peut aider la compréhension des interactions de croissance entre les catalyseurs et le carbone, ainsi que l'étude thermodynamique du système.

### 3.5.3 Microscope électronique à balayage à haute résolution (MEBHR)

Le microscope électronique à balayage à haute résolution est une technique qui permet d'observer l'apparence générale des C-SWNT et de déterminer la morphologie du produit. Elle permet également de fournir une estimation de la taille des nanotubes.

L'appareil utilisé est un microscope électronique à balayage par effet de champ. (Hitachi, S4700).

### 3.5.4 Microscope électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission est une technique qui permet une analyse encore plus rapprochée que le MEBHR. Essentiellement, elle consiste à transmettre un faisceau d'électrons à travers un échantillon afin de générer une image par contraste.

C'est une méthode particulièrement intéressante pour l'analyse de nanotubes de carbone, étant donné la présence de catalyseurs, qui offrent un contraste marquant avec les produits de carbone. Elle permet d'analyser de plus près les nanotubes, de déterminer leur forme, taille, assemblage ainsi que d'identifier les sites de croissance.

L'appareil utilisé est de la compagnie Hitachi, le modèle H-7500.

### 3.5.5 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode de caractérisation non destructive qui permet de déterminer la composition moléculaire ainsi que la structure de la surface d'un échantillon. Le principe repose sur la diffusion Raman, qui exploite la diffusion inélastique des photons à travers la matière. Cette diffusion inélastique, liée à un échange d'énergie entre le mouvement vibratoire de la matière et les photons, cause un décalage de fréquence de la lumière (appelé *Raman Shift*), ce qui permet l'identification des différents modes de vibrations de la matière. Finalement, c'est

l'interprétation de ces différents modes de vibrations qui permettent d'en déterminer la composition.

En ce qui concerne la caractérisation des nanotubes de carbone, la spectroscopie Raman permet plusieurs mesures intéressantes. En fait, la presque totalité des allotropes du carbone sont actifs par cette méthode, ce qui en fait un outil inestimable pour cette technologie [Belin et Epron, 2005] . En guise d'exemple, un spectre typique est présenté à la figure 3.4.

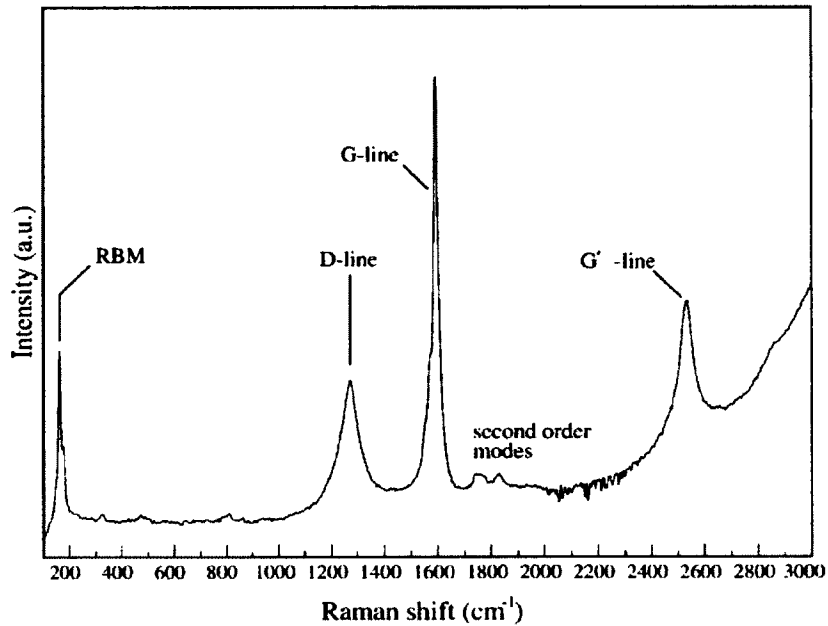


Figure 3.4 Exemple typique d'un spectre Raman avec l'identification des différentes bandes caractéristiques [Belin et Epron, 2005]

Les spectres Raman de C-SWNT comportent cinq pics d'intérêt analytique. En débutant par la gauche, soit le bas du spectre, un premier pic apparaît en deçà de 200 cm<sup>-1</sup>. Ce pic, où série de pics, correspond au mode de « respiration radiale » (*radiale breathing mode [RBM]*). Il est la principale distinction spectrale des nanotubes de carbone. Sa valeur, qui représente la fréquence de vibration radiale des nanotubes, dépend du diamètre des nanotubes et est liée de façon linéaire à son inverse, selon l'équation suivante [Jorio *et al.*, 2003] .

$$\omega_{RBM} = \frac{A}{d_t} + B \quad (3.1)$$

Les valeurs de A et B doivent être déterminées expérimentalement. Un cas typique, où le nanotube aurait un diamètre égal à  $1.5 \pm 0.2$  nm, aurait une valeur de A égale à  $248 \text{ cm}^{-1}$  et B égale à  $10 \text{ cm}^{-1}$  [Belin et Epron, 2005] . Ces valeurs varient énormément selon le système. Dans le cas présent, l'expression suivante a été utilisée pour déterminer le diamètre, suite aux travaux d'Alinejad [2008]:

$$d_i(nm) = \frac{223.5 \text{ cm}^{-1}nm}{\omega_{RBM}} \quad (3.2)$$

Le deuxième pic à apparaître, dans les alentours de  $1340 \text{ cm}^{-1}$ , représente l'apport du graphite « désordonné ». Il est appelé *D-Band* (« D » pour désordre). Il peut être considéré comme étant le produit indésirable, le but étant de produire un maximum de C-SWNT, qui sont considérés « ordonnés ».

Le troisième pic est situé dans les alentours de  $1500$  et  $1600 \text{ cm}^{-1}$ . Appelé le *G-band*, il représente la réponse spectrale du mode  $E_{2g}$  associé au graphite. C'est un indice de la qualité du produit, basé sur l'ordre et la cohérence de sa structure.

Par après, dans les alentours de  $2450$  et  $2650 \text{ cm}^{-1}$ , il y a la seconde harmonique de « D », qui est appelée *G'-band*. Pour terminer, il y a une combinaison des modes D et G entre  $2775$  et  $2950 \text{ cm}^{-1}$  [Belin et Epron, 2005] .

Un des principaux attraits de la spectroscopie Raman, pour ce projet de recherche, est qu'il fournit une valeur quantitative du rendement de la synthèse de C-SWNT, sous la forme d'un nombre adimensionnel. Cette valeur est exprimée sous forme de ratio, qui est exprimée de la sorte :

$$R = I_G / I_D \quad (3.3)$$

Ce ratio compare la réponse spectrale de l'état ordonné ( $I_G$ ) avec l'état désordonné ( $I_D$ ) du produit final; ce qui offre une valeur numérique relative. Parmi les cinq recettes mises à l'essai, il sera ainsi possible de comparer quantitativement le rendement.

Pour terminer, la spectroscopie Raman permet également de déterminer si les C-SWNT sont du type métallique ou bien semi-conducteur, une caractéristique importante du produit. Le schéma



présenté à la figure 3.5, provenant des recherches de Dresselhaus, met en lumière les distinctions spectrales de ces deux types de nanotubes de carbone. Principalement, il s'agirait de la présence de la bande *RBM*, de la forme de la bande *G* et de la réponse de la deuxième harmonique.

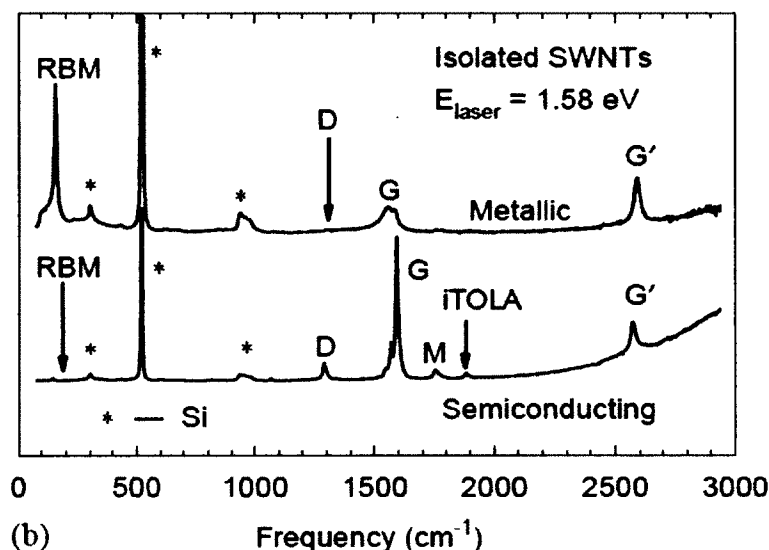


Figure 3.5 Schéma comparatif de la réponse spectrale Raman de C-SWNT de type métallique et semi-conducteur [Dresselhaus *et al.*, 2005]

### 3.5.6 Mesure de la surface spécifique (BET)

La mesure de la surface spécifique par la Théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET) consiste à mesurer l'adsorption de molécules de gaz sur une surface donnée. Ainsi, pour un certain nombre donné d'échantillons de masse identique, la mesure BET permet de déterminer lequel a une plus grande surface moléculaire.

Cet outil est particulièrement révélateur pour l'analyse de C-SWNT. Car, selon le principe de la surface spécifique, un échantillon A, riche en nanotube de carbone, mais de masse identique à un échantillon B, pauvre en nanotubes, aurait une plus grande surface spécifique. De cette manière, la mesure de la surface spécifique est une méthode d'évaluation relative du rendement de la synthèse de C-SWNT. Plus l'échantillon aura une surface spécifique élevée, comparativement à un autre, plus il sera riche en C-SWNT.

## 3.6 Méthodes de préparation et de collecte

Les méthodes utilisées pour manipuler les réactifs et produits ont un impact important sur le résultat final de l'étude. En effet, c'est souvent le critère qui permet d'assurer la répétabilité des

résultats. Pour cette étude, il existe trois étapes critiques qui méritent d'être décrite en profondeur : la préparation de la matière première, la collecte des échantillons ainsi que la préparation des échantillons en vue de leur caractérisation.

#### 3.6.1 Préparation de la matière première

La préparation de la matière première se fait en cinq étapes distinctes. La première consiste à assembler le mélange de poudre selon la recette utilisée. Ceci se fait à l'aide d'une balance analytique. La seconde étape consiste à mélanger les poudres dans un mélangeur, pour une durée de cinq minutes. La troisième étape consiste à les passer au tamis mécanique, pour une durée de cinq minutes, avec un maillage de taille égale à 510  $\mu\text{m}$ . Cette étape permet de désagréger les agglomérations dans la poudre, elle n'est pas utilisée à des fins de séparations. Ensuite, la quatrième étape consiste à terminer la désagrégation des poudres, car certaines ont tendance à s'agglomérer à nouveau après leur passage dans le tamis. Ceci est fait par l'utilisation d'un tamis avec un maillage de 710  $\mu\text{m}$ , mais sans utiliser le brasseur mécanique. À l'aide d'un pinceau, la poudre est doucement frottée contre le maillage afin de briser les dernières agglomérations. Une fois terminée, la poudre est placée dans un four à 130°C, pour une nuit.

#### 3.6.2 Collecte des échantillons

Les échantillons sont récupérés au niveau du filtre métallique, tel que présenté à la figure 3.1. Afin de simplifier la récolte, un système de retour de gaz a été mis au point, qui permet de «souffler» la poudre hors des filtres. Les poudres sont par la suite collectées au fond du montage, par le biais d'une vanne à couteau, qui lie le système avec une boîte à gants. Le produit récolté a une texture feuilletée et est relativement ferme. Une image du produit final est présentée à la figure 3.6.

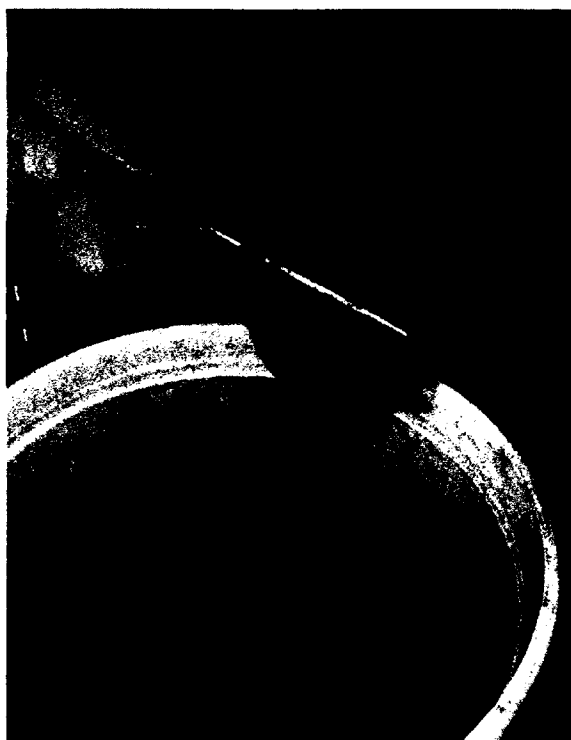


Figure 3.6 Produit final de la synthèse de C-SWNT

### 3.6.3 Préparation des échantillons en vue de la caractérisation

Le choix de la méthode de préparation des échantillons a un impact déterminant sur l'analyse. Selon l'observation qui veut être effectuée, il faut choisir la méthode de préparation appropriée.

#### 3.6.3.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Pour effectuer une analyse ATG, il n'y a pas de préparation particulière à effectuer. Il suffit de réduire en poudre le produit final et de la déposer dans le creuset de l'appareil. Des quantités allant de 10 à 20 mg sont suffisantes.

#### 3.6.3.2 Diffraction de rayons X (DRX)

La préparation des échantillons pour une DRX est similaire à celle d'une analyse ATG. Il faut bien réduire en poudre le produit final et s'assurer que celle-ci soit relativement homogène, en termes de granulométrie.

### ***3.6.3.3 Préparation des échantillons pour le microscope électronique à balayage à haute résolution (HRSEM)***

Dans le cas de l'analyse HRSEM, l'objectif est d'observer la morphologie du produit final ainsi que les C-SWNT qui ont été formés. Pour ce faire, le produit est dispersé dans une solution de méthanol et est passé dans un homogénéisateur à ultrasons. Par la suite, à l'aide d'une pipette, une goutte est déposée sur une gaufre de silicium, placé sur un porte-échantillon de microscope. Le tout est séché à l'air libre et est enfin prêt pour l'analyse.

### ***3.6.3.4 Microscope électronique à transmission (MET)***

La préparation des échantillons pour l'analyse MET est similaire à celle pour le HRSEM. Les poudres sont toujours dispersées dans une solution de méthanol et homogénéisées par ultrasons. La principale distinction est le porte-échantillon. Dans ce cas-ci, un porte-échantillon de type « Holey Carbon Film », avec un maillage de 200 mesh, en cuivre, recouvert d'une mince couche de carbone, est utilisé.

### ***3.6.3.5 Spectroscopie Raman***

Le principe de préparation pour une analyse par spectroscopie Raman est la même que pour l'analyse par microscopie électronique. Le produit est d'abord dispersé dans un alcool, assisté par un bain à ultrasons. Par la suite, il est déposé sur une lamelle et est laissé sécher à l'air libre.

### ***3.6.3.6 Mesure de la surface spécifique***

Comme il en est pour la majorité des méthodes d'analyses, pour effectuer la mesure de la surface spécifique, les échantillons ont d'abord été réduits en poudre. Par la suite, ils ont été dégazés sous vide, pendant une nuit, à une température de 110°C.

## **4. Analyse thermodynamique**

Il est bien connu que la synthèse de C-SWNT requiert un environnement spécifique et que sa tolérance est relativement faible. Par contre, il n'existe toujours pas d'étude complète concernant la thermodynamique du système. Néanmoins, il existe différentes approches qui permettent de calculer l'effet de certains paramètres sur la synthèse de C-SWNT. Celle qui est utilisée est la minimisation de l'énergie libre de Gibbs.

L'objectif d'une telle analyse est de vérifier l'effet des différents catalyseurs sur l'état thermodynamique du système. Par la suite, les différents effets observés sont interprétés de sorte à expliquer l'influence qu'ils ont sur la synthèse de C-SWNT.

### **4.1 L'analyse thermodynamique de la synthèse de C-SWNT**

Dans le contexte de la synthèse de C-SWNT par plasma inductif thermique, l'analyse thermodynamique est un outil qui permet de déterminer l'état du système chimique à travers le gradient de température du réacteur. En effet, elle permet non seulement de quantifier et qualifier la présence des différentes espèces, mais elle renseigne également sur les différentes phases présentes. Ces caractéristiques de l'analyse thermodynamique lui permettent de déterminer la présence des précurseurs de réaction. Ainsi, il est désormais possible de vérifier le potentiel de production des différents paramètres mis à l'essai. Dans le cas de cette recherche, c'est l'effet des différents catalyseurs qui est analysé.

Il est important de mentionner que cette étude thermodynamique se base sur l'hypothèse que la synthèse de C-SWNT débute lorsque les catalyseurs se retrouvent en phase liquide, comme il est expliqué au chapitre 2.3. Pour ces raisons, l'effet des différents catalyseurs est observé à travers les différentes variations de la phase liquide : sa plage de température, la solubilité de carbone, la quantité et la nature des espèces présentent ainsi que le profil de solidification des différentes molécules lors du refroidissement.

### **4.2 Les fondements théoriques et l'utilisation de FactSage pour effectuer l'analyse thermodynamique**

Pour qu'un système soit en équilibre thermodynamique, il faut qu'il soit en équilibre thermique, mécanique, chimique ainsi que radiatif. En ce qui concerne son état local, il dépend de la valeur de certains paramètres intensifs; tels que la température et la pression. Pour effectuer les calculs

d'équilibre, la méthode la plus couramment utilisée est la minimisation de l'énergie libre de Gibbs (G). Cette dernière, dans sa forme élémentaire, est exprimée de la façon suivante :

$$G(p, T) = U + pV - TS \quad (4.1)$$

À l'équilibre, elle atteint sa valeur minimale et ne varie plus dans le temps. Elle s'exprime ainsi de la manière:

$$\left( \frac{dG}{dt} \right)_{p,T} = 0 \quad (4.2)$$

Il faut développer les équations afin qu'elles soient applicable au contexte dans lequel l'on désire effectuer l'analyse thermodynamique. Dans le cas d'un système à multi composantes hétérogènes, Cota-Sanchez propose une approche qui devient applicable au réacteur à plasma inductif [Cota-Sanchez, 2005] . En premier lieu, l'équation suivante est développée :

$$\frac{G_{mix}}{RT} = \sum_{i=1}^c n_i \left( \frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{f_i}{f_i^0} \right) + \sum_{j=1}^s n_j \frac{G_j^0}{RT} \quad (4.3)$$

Dans cette équation, «  $f_i$  » représente la fugacité partielle pour l'espèce gazeuse « i » et «  $f_i^0$  » représente la fugacité de l'espèce gazeuse « i » à l'état de référence. Les variables «  $n_i$  » et «  $n_j$  » représente le nombre de moles des espèces gazeuses « i » et condensées « j ». Les termes «  $G_i^0$  » et «  $G_j^0$  » sont les énergies libres pour les mêmes espèces gazeuses et condensées, alors que c et s sont le nombre total de ces mêmes espèces, respectivement. La lettre « R » est utilisée pour la constante des gaz, alors que « T » représente la température absolue. Le premier terme à droite de l'équation représente la contribution des espèces gazeuses et le second correspond à celle des espèces condensées. Les deux phases sont considérées comme non solubles.

Dans les conditions de basse pression et de haute température, telles que retrouvées dans le réacteur, la condition des gaz parfaits permet de simplifier les termes de fugacité de la manière suivante :

$$\frac{f_i}{f_i^0} = \frac{n_i}{n} \quad (4.4)$$

Le nouveau terme, « n », représente le nombre de moles total de gaz. Ce qui permet de simplifier l'équation 4-7 de la manière suivante :

$$\frac{G_{mix}}{RT} = \sum_{i=1}^c n_i \left( \frac{G_i^0}{RT} + \ln \frac{n_i}{n} \right) + \sum_{j=1}^s n_j \frac{G_j^0}{RT} \quad (4.5)$$

Dans cette équation, «  $n_i$  » est contrainte par la loi de la conservation des espèces atomiques. Pour cette raison, la relation suivante doit être satisfaite :

$$\sum_{i=1}^c a_{ki} n_i = b_k \text{ lorsque } 1 \leq k \leq M \quad (4.6)$$

Dans cette dernière, «  $a_{ki}$  » représente la masse molaire de l'élément  $k$  présent dans une mole de l'espèce «  $i$  » et «  $M$  » est le nombre d'éléments présent dans le système.

Pour effectuer ces calculs, un logiciel de simulation thermodynamique, FACTSAGE, version 6.3, est utilisé. Le choix des bases de données sélectionnées est justifié selon la qualité des références ainsi que de l'applicabilité des valeurs. En ce qui concerne les phases gazeuses et solide, les données provenant de la base de données FACT53 est utilisée ; elle contient toutes les espèces mises à l'étude et couvre une plage de température allant jusqu'à 6 000 K. Pour la phase liquide, la base de données FSSStel a été utilisée afin de compléter FACT53, car celle-ci permet de quantifier avec une plus grande précision la phase en question.

Il est important de mentionner que les calculs thermodynamiques basés sur l'équilibre par la minimisation de l'énergie libre de Gibbs ne permettent pas de prédire avec précision les taux de réactions ni le rendement d'un système chimique par procédé plasma. Trois explications sont données par Chang et Pfender. La première, il est difficile de mesurer avec précision la température dans les différentes sections du réacteur lorsque les réactions chimiques ont lieu. En second lieu, le temps de résidence des réactifs est trop court pour atteindre l'équilibre, tout comme le refroidissement se fait trop brutalement. Par contre, il a été démontré par les mêmes auteurs que la méthode par Gibbs peut être utilisée comme guide, surtout dans les cas où la température de synthèse est supérieure à 1 500 K. De plus, il faut éviter la formation de phase condensée intermédiaire, car la première phase solide formée est souvent la phase finale [Chang et Pfender, 1987] . Pour ces raisons, l'utilisation d'une étude thermodynamique est justifiée.

#### 4.3 Les effets thermodynamiques des différents catalyseurs

L'analyse thermodynamique du système permet de constater les différents changements de phases ainsi que les transformations chimiques des différentes espèces. Il est important de mentionner ici qu'une base de calcul de cent grammes a été utilisée lors de l'analyse thermodynamique. Pour cette raison, pour les différentes figures présentées dans les sections

subséquentes, les valeurs en ordonnées, qui sont à l'échelle logarithmique, peuvent également être interprétées comme étant des pourcentages massiques.

#### 4.3.1 Mélange ternaire avec cobalt, nickel et oxyde d'yttrium (JFC-01)

Les résultats du mélange de référence indiquent, comme il peut être observé à la figure 4.1, que le carbone débute sa solidification peu après son refroidissement en dessous de 4 000 K, au même moment que la présence totale en gaz diminue dans le système; ce qui est normal étant donné que près de 86% du système est composé de carbone.

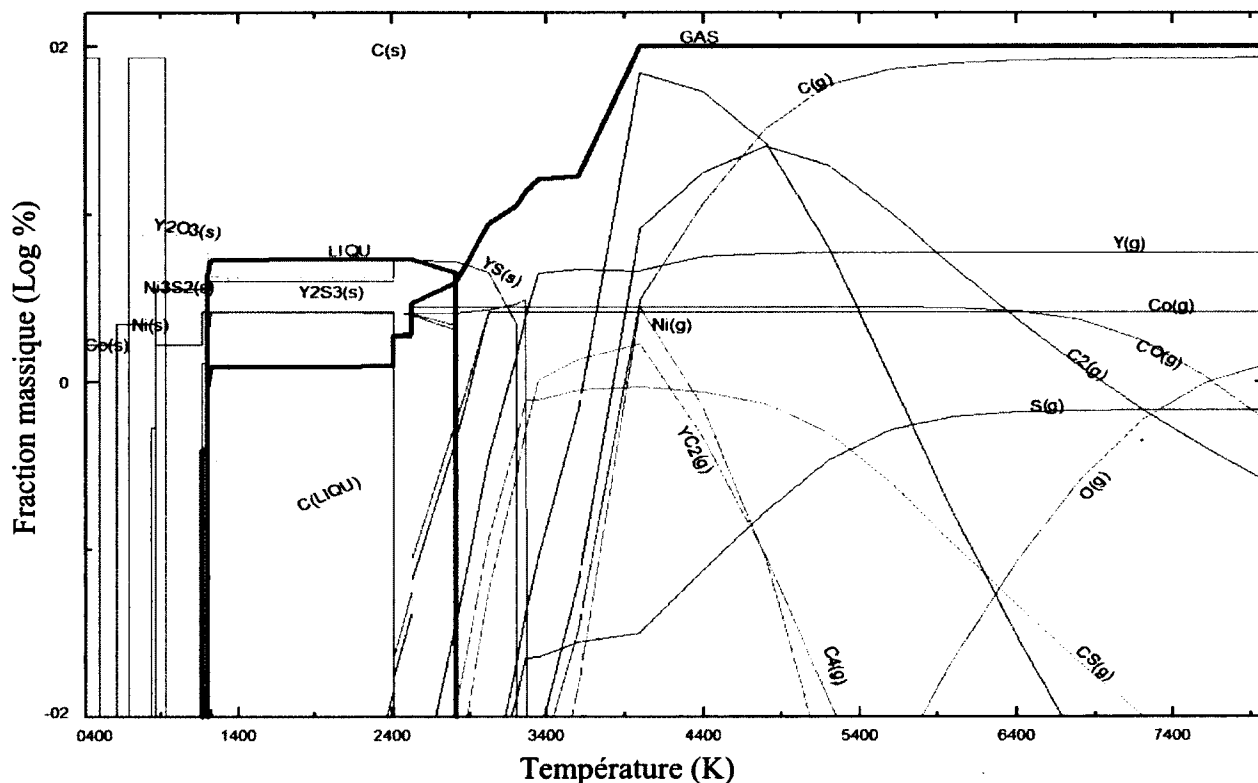


Figure 4.1 Composition du système à équilibre thermodynamique à 67 kPa pour un mélange massique de 85.9 C + 2.6 Ni + 2.6 Co + 7.5 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 1.4 S

Comme il est mentionné plus bas, ce graphique est très similaire à celui des autres mélanges. Ce qui le distingue des autres est la phase liquide, présente de 1 200 à près de 3 000 K.



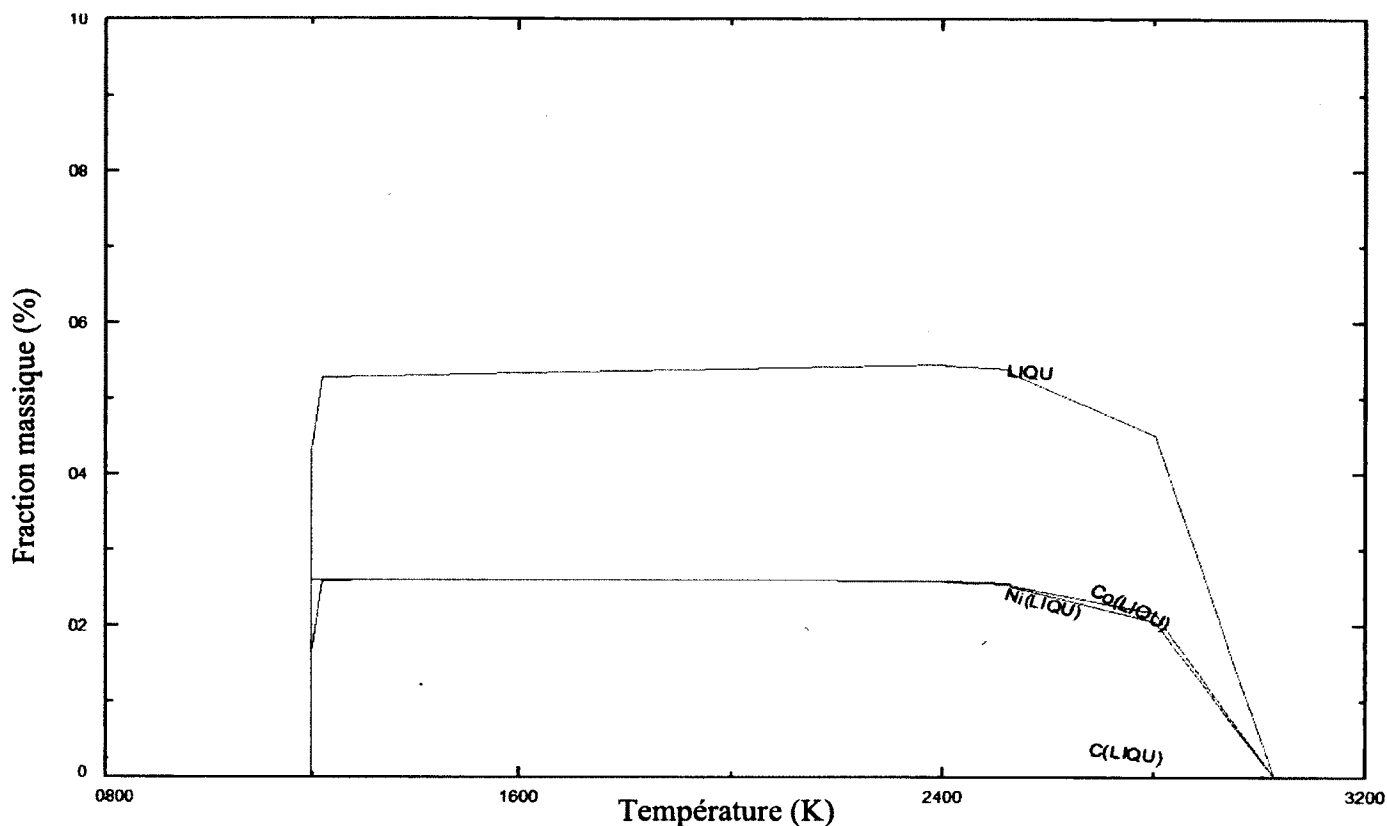


Figure 4.2 Composition de la phase liquide du système à équilibre thermodynamique à 67 kPa pour un mélange massique de 85.9 C + 2.6 Ni + 2.6 Co + 7.5 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 1.4 S

La figure 4.2 met en lumière le fait que les catalyseurs de cobalt et de nickel sont en quantités similaires dans la phase liquide. En fait, ces deux éléments constituent la majeure partie de cette phase. Par après, la présence de carbone en solution peut être observée et semble diminuer avec la température. Comme il est indiqué au tableau 4.1, le pourcentage massique maximal du carbone dans cette phase liquide est de 6.1% à 2 700 K. Une information critique, étant donné le mécanisme de formation des C-SWNT. Les espèces suivantes ont été considérées dans les calculs :

C(s)	YC <sub>2</sub> (s)	YC <sub>2</sub> (g)
C(g)	C5(g)	Co(s)
C3(g)	CO(g)	O(g)
C2(g)	Co(g)	C4(g)
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	Ni(g)	CS(g)
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)	Ni(l)	YS(g)
YS(s)	Co(l)	S(g)
Y <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (s)	CO <sub>2</sub> (g)	C(l)
Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub> (s)	Ni(s)	NiS(l)
Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (s)		

#### 4.3.2 Mélange binaire avec nickel et oxyde d'yttrium (JFC-02)

Comme il est présenté à la figure 4.3, le comportement thermodynamique général du mélange binaire avec nickel et oxyde d'yttrium est similaire à celui du mélange ternaire. Par contre, il semble que la plage de température de la phase liquide est plus courte. Au lieu de se rendre à près de 1 200 K, la phase liquide devient solide dans les alentours de 1 600 K.

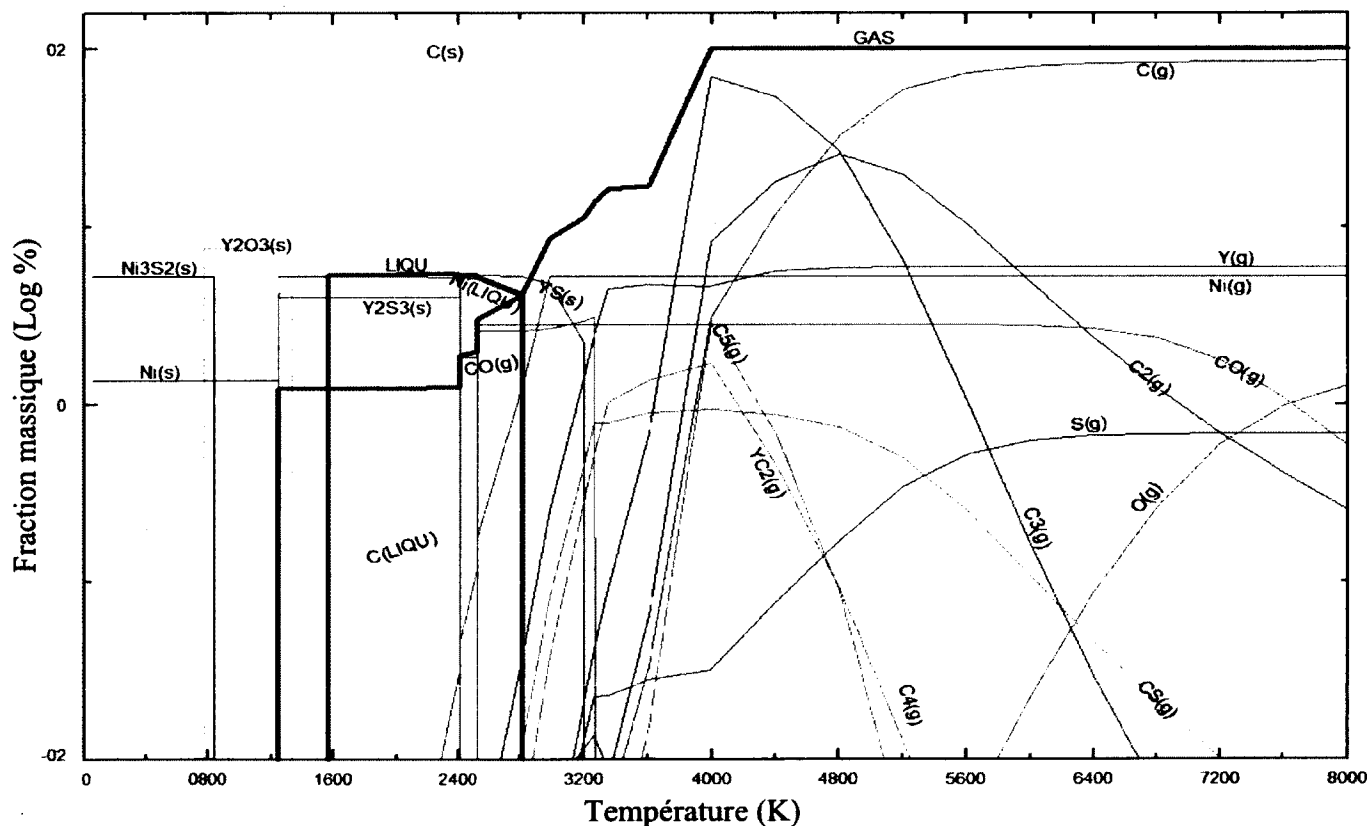


Figure 4.3 Composition du système à équilibre thermodynamique à 67 kPa pour un mélange massique de 85.9 C + 5.2 Ni + 7.5 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 1.4 S

La figure 4.4 démontre bien cette réduction de la plage de température. Par contre, en ce qui concerne la masse de la phase liquide, elle semble comparable, tout comme la diminution de la solubilité de carbone en fonction du refroidissement.

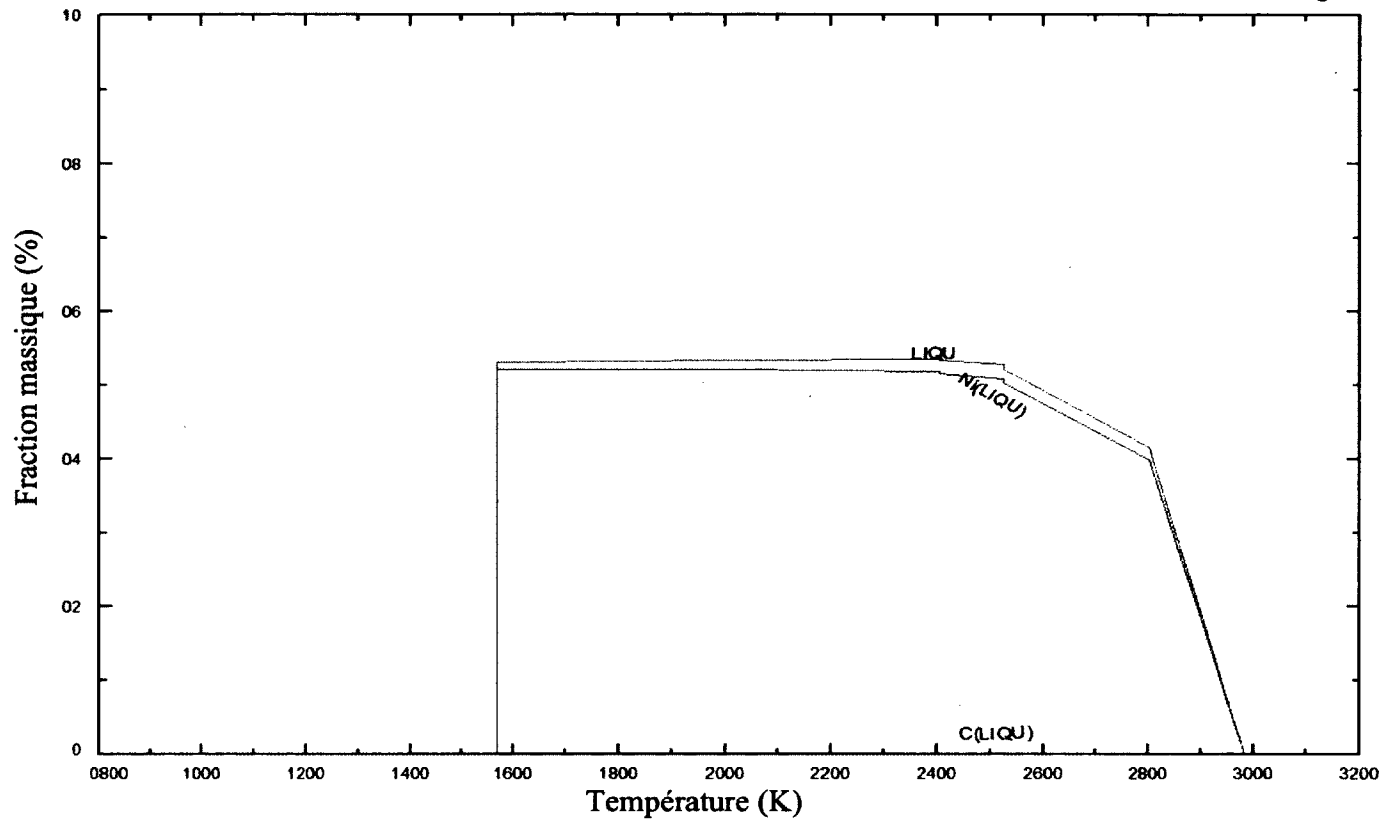


Figure 4.4 Composition de la phase liquide du système à équilibre thermodynamique à 67 kPa pour un mélange massique de 85.9 C + 5.2 Ni + 7.5 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 1.4 S

Dans le contexte de la synthèse de C-SWNT par plasma inductif, la contribution de ce changement de propriétés de la phase liquide implique un rétrécissement de la fenêtre thermique pour effectuer la réaction. Autrement dit, le temps de résidence de la phase liquide est rétréci.

#### 4.3.3 Mélange ternaire avec oxyde de zircone, nickel et oxyde d'yttrium (JFC-03)

L'introduction de l'oxyde de zircone (ZrO<sub>2</sub>) au sein du mélange modifie deux paramètres du système. Le premier, la largeur de la plage de la phase liquide est augmentée, au-delà même de la température de solidification du carbone, ce qui est un fait intéressant. Le deuxième, la phase gazeuse est présente jusqu'à environ 750 K, comparativement à environ 1 200 K pour les trois

cas ci-haut. Dans le cas présent, la presque totalité du gaz résiduel, de 1 200 à 600 K, est composé de CO et CO<sub>2</sub>. Le graphique des différentes phases présentes est présenté à la figure 4.5.

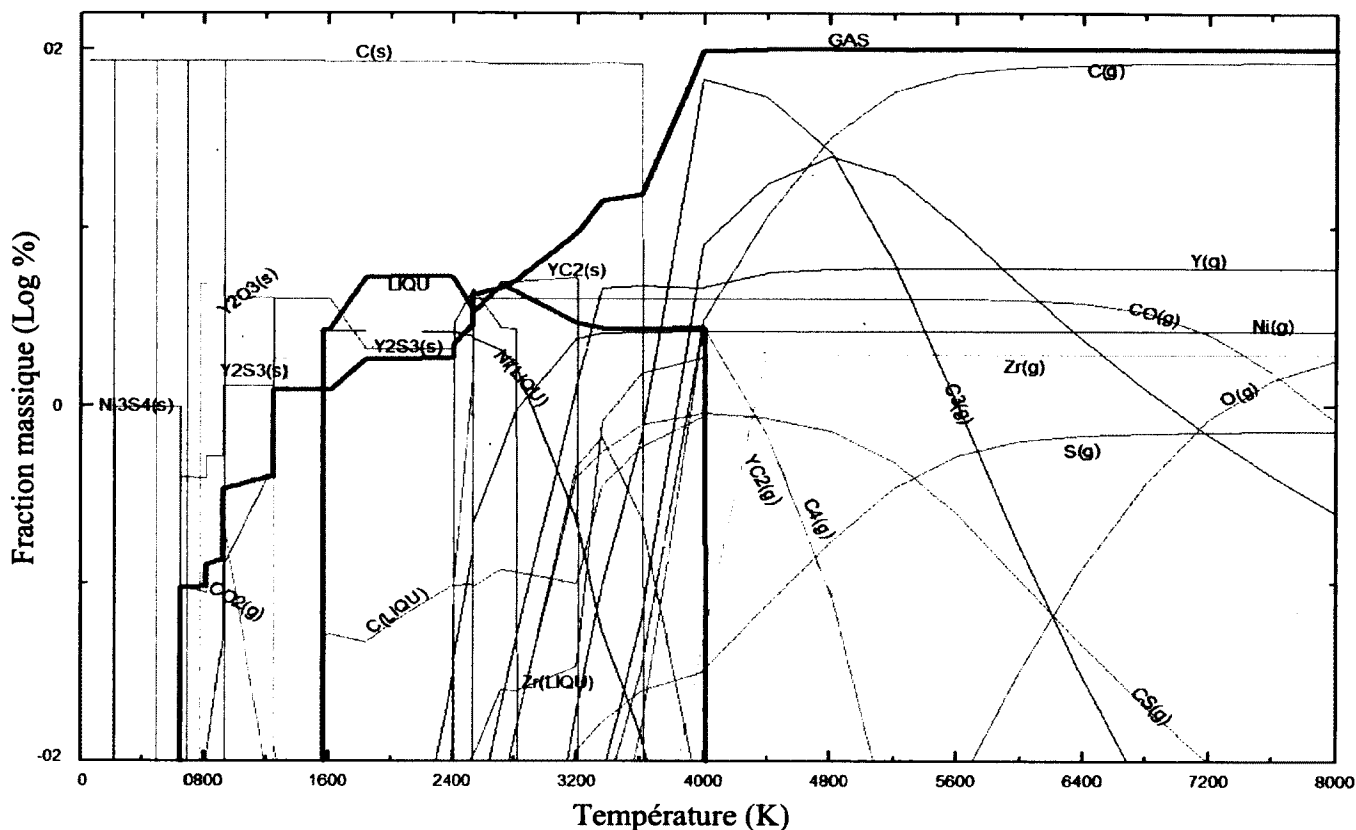


Figure 4.5 Composition du système à équilibre thermodynamique à 67 kPa pour un mélange massique de 85.9 C + 2.6 Ni + 2.6 ZrO<sub>2</sub> + 7.5 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 1.4 S

Dans les détails, comme il est présenté à la figure 4.6, la proportion de la phase liquide est comparable au mélange de catalyseurs de références, par contre, la forme de la courbe est significativement différente. Cette différence s'explique par la variation de la composition de la phase liquide. Selon la température, pour la zircone, sa composition est variable et va même jusqu'à se transformer en sulfite liquide à partir de 4 000 K. Un autre fait intéressant est que la quantité de carbone dissout, en terme de pourcentage massique, est beaucoup supérieure à celle du mélange de référence. Ces valeurs sont présentées dans le tableau 4.1.

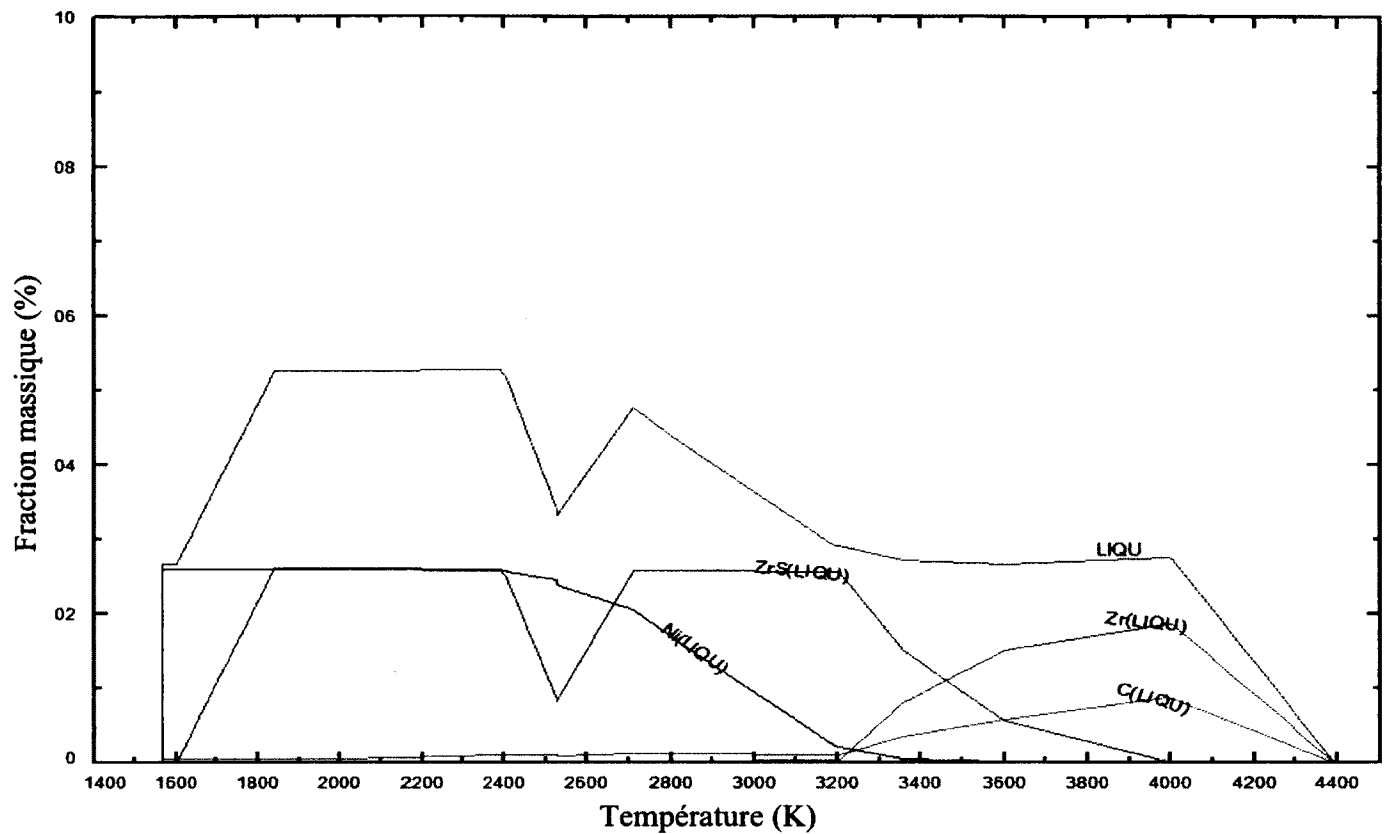


Figure 4.6 Composition de la phase liquide du système à équilibre thermodynamique à 67 kPa pour un mélange massique de 85.9 C + 2.6 Ni + 2.6 ZrO<sub>2</sub> + 7.5 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 1.4 S

#### 4.3.4 Mélange ternaire avec oxyde de manganèse, nickel et oxyde d'yttrium (JFC-04)

Le cas du mélange avec l'oxyde de manganèse possède une phase liquide comparable à celle du mélange de référence, en terme de plage de température, mais diffère, comme il était le cas avec le ZrO<sub>2</sub>, avec une phase gazeuse étendue en basse température. Encore une fois, cette phase gazeuse est majoritairement composée de CO et CO<sub>2</sub>. Dans les deux cas (les mélanges présentés aux sections 4.3.4 et 4.3.5), l'extension de la phase gazeuse semble être attribuée par l'utilisation d'un catalyseur oxydé au sein du mélange.

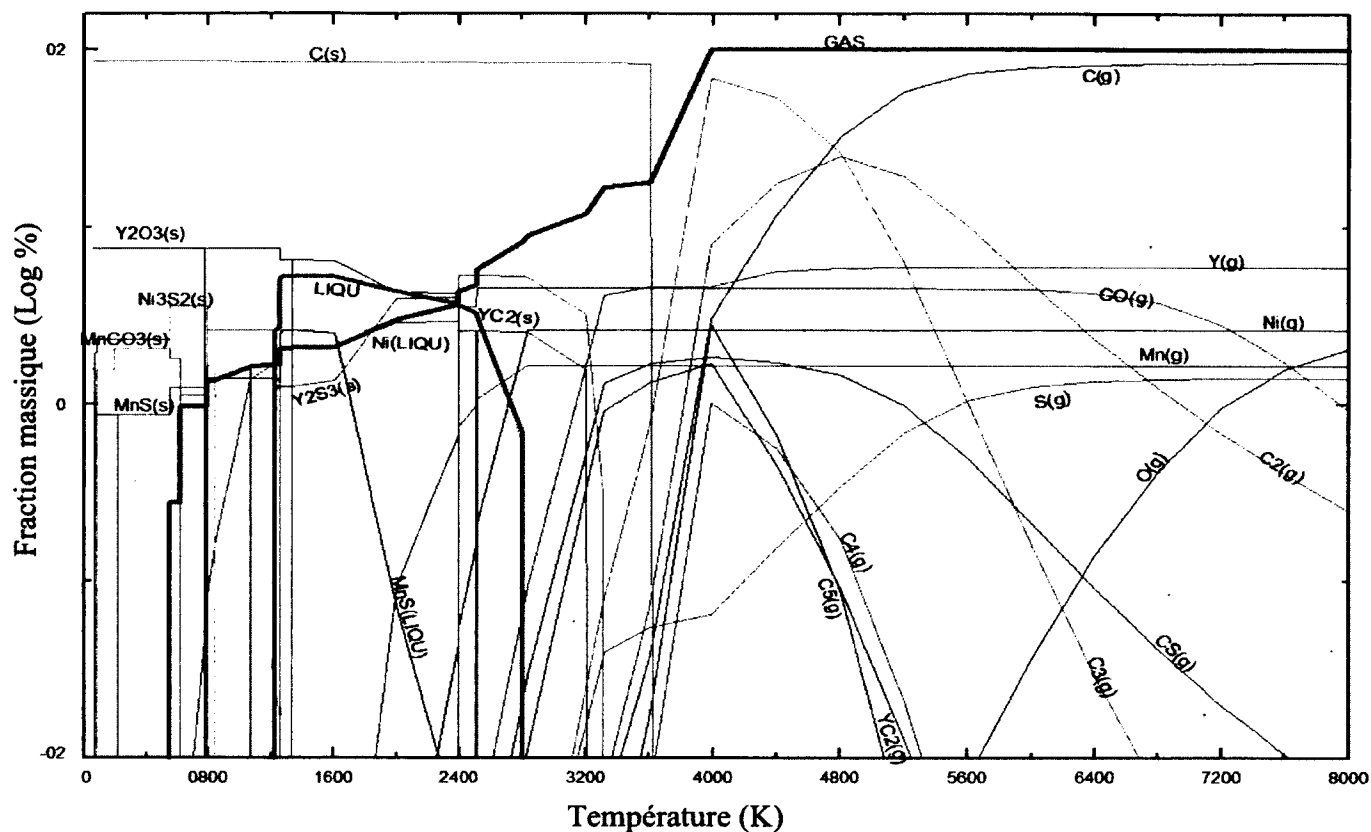


Figure 4.7 Composition du système à équilibre thermodynamique à 67 kPa pour un mélange massique de 85.9 C + 2.6 Ni + 2.6 MnO<sub>2</sub> + 7.5 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 1.4 S

La phase liquide de ce mélange possède une propriété intéressante en ce qui a trait à sa réactivité avec le soufre présent dans le système. Comme il est présenté à la figure 4.8, une partie du manganèse présent se transforme en MnS à partir des environs de 1 900 K. Toutefois, la courbe du carbone présent dans la phase liquide semble indiquer que cette transformation ne soit pas favorable à sa solubilité.

Il est difficile de déterminer l'effet de cette réaction sur la synthèse de C-SWNT. Est-ce que la rapide diminution de la solubilité favorise la sursaturation du carbone ? L'analyse thermodynamique semble répondre par l'affirmative, car la solubilité du carbone est rapidement diminuée à travers cette plage de température et que le mélange reste en phase liquide. Pour cette raison, une contribution positive du nouveau catalyseur peut être anticipée.

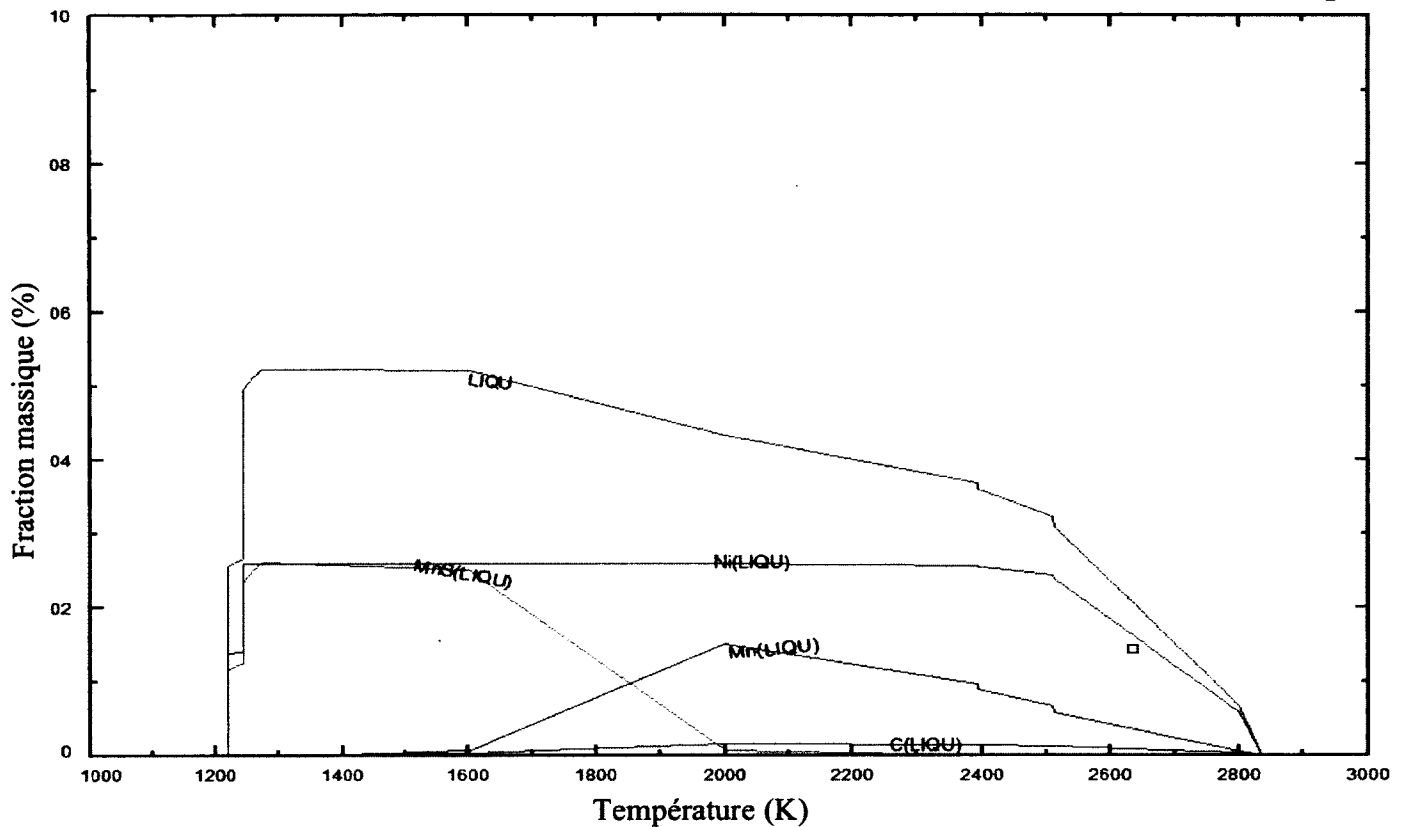


Figure 4.8 Composition de la phase liquide du système à équilibre thermodynamique à 67 kPa pour un mélange massique de 85.9 C + 2.6 Ni + 2.6 MnO<sub>2</sub> + 7.5 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 1.4 S

#### 4.3.5 Mélange ternaire avec nickel, molybdène et oxyde d'yttrium (JFC-05)

L'introduction d'une nouvelle espèce chimique, au sein du mélange ternaire, modifie appréciablement le comportement thermodynamique du mélange. Même si certains éléments conservent leur comportement, tel que la quasi-disparition de la phase gazeuse dans les alentours de 1 200 K et l'apparition du graphite un peu avant 4 000 K, il en reste que la phase liquide est altérée. Par exemple, tel qu'il peut être observé à la figure 4.9, la plage de température de cette phase est élargie vers la droite (une plus haute température) et la forme de sa courbe est modifiée.

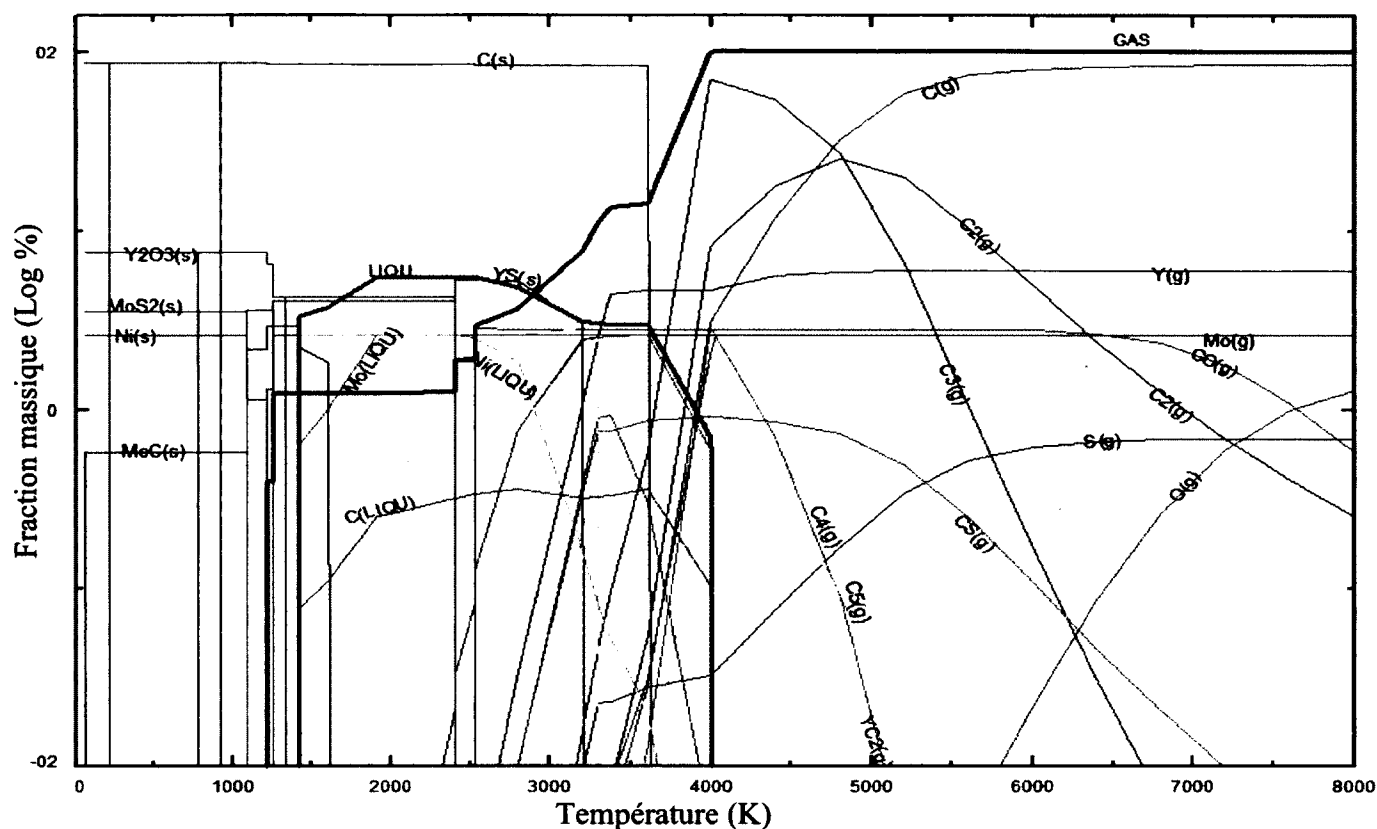


Figure 4.9 Composition du système à équilibre thermodynamique à 67 kPa pour un mélange massique de 85.9 C + 2.6 Ni + 2.6 Mo + 7.5 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 1.4 S

Une étude plus approfondie de la phase liquide, tel que présenté à la figure 4.10, suggère que sa composition change significativement au cours de son évolution thermique. Au départ, elle est riche en molybdène, ensuite le nickel entre en jeu, pour ensuite devenir de plus en plus pauvre en Mo (et carbone) jusqu'au moment où le Ni se solidifie.

Ce que l'on peut obtenir de cette étude est, en premier lieu, c'est que l'élargissement de la plage de température de la phase liquide tend à indiquer que la fenêtre de production de C-SWNT est élargie, ce qui serait favorable à la synthèse de C-SWNT. En contrepartie, la composition de la phase liquide est inégale tout au long de son parcours thermique. Dans les alentours de 1 900 K, la proportion de Mo diminue significativement, ce qui indique la présence d'une réaction de solidification, avec la formation d'un carbonate de molybdène. Étant donné que les espèces solides ne peuvent pas agir comme site de croissance, il est raisonnable de croire que cette fenêtre de température ne soit pas favorable à la synthèse de C-SWNT. Le même argument pourrait être transposé à la solubilisation du nickel entre 3 600 et 2 600 K. Dans les deux cas, il est acceptable



de croire que la présence de réaction physique de transformation de phase ne soit pas favorable à la synthèse de C-SWNT.

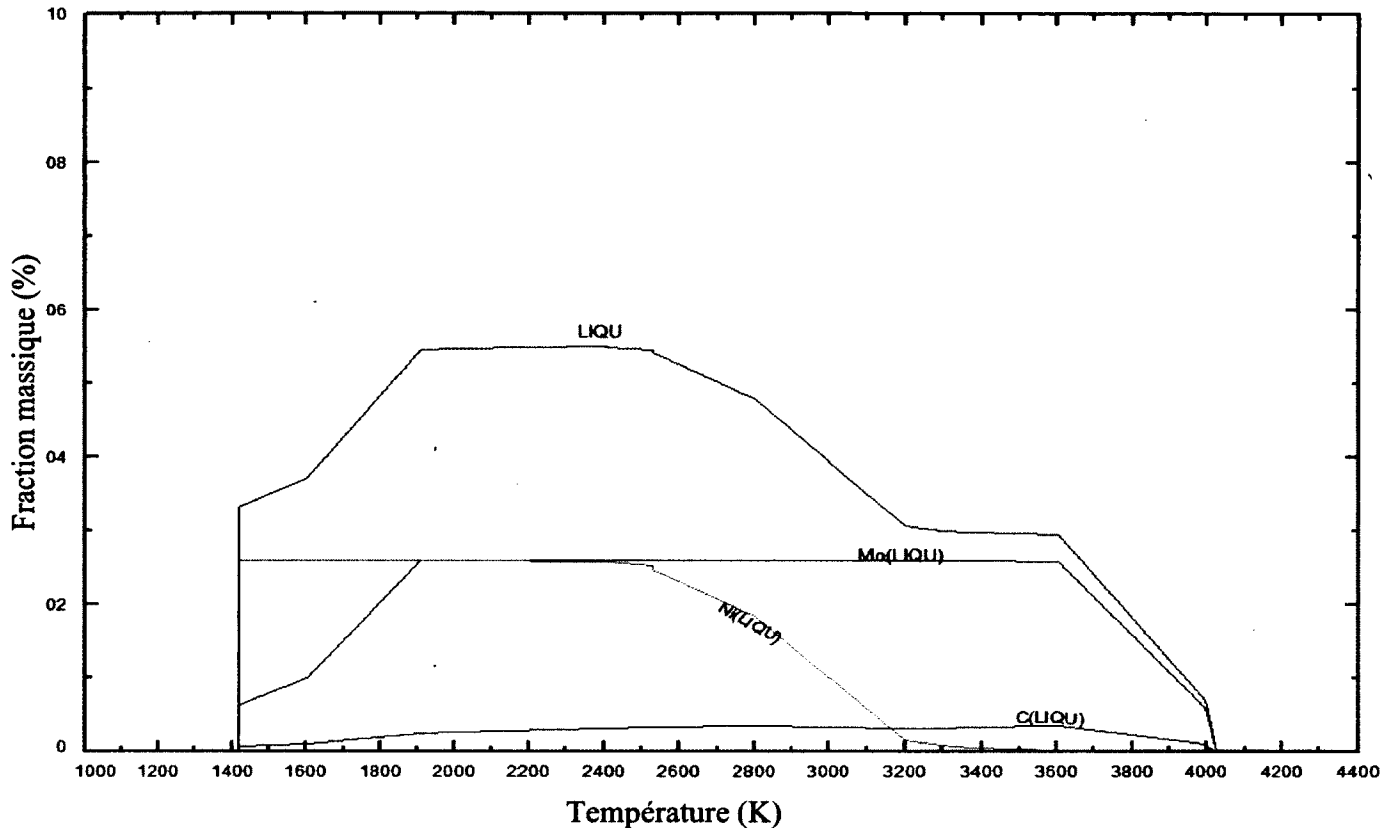


Figure 4.10 Composition de la phase liquide du système à équilibre thermodynamique à 67 kPa pour un mélange massique de 85.9 C + 2.6 Ni + 2.6 Mo + 7.5 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 1.4 S

En termes de proportion, la présence de la phase liquide avec ce système ternaire est comparable aux cas discutés précédemment, autour de 5.5 % (massique). Par contre, à une température de 4 011 K, le carbone contenu dans cette phase est près de 15 %, ce qui est significativement supérieur. En contrepartie, cette valeur maximale est obtenue lorsque la composition totale de la phase liquide dans le système est de 0.77 %. Pour cette raison, il n'est pas clair que cette propriété ait un impact significatif sur la synthèse de C-SWNT.

#### 4.3.6 Sommaire des résultats de l'analyse thermodynamique

En résumé, l'analyse thermodynamique des différents mélanges permet de constater des divergences au niveau de l'état de la phase liquide des catalyseurs. Pour mieux les comparer, les différentes courbes de composition massique, ont été superposées dans un même graphique, à la figure 4.11. La lecture de ce graphique permet de voir que les mélanges avec Zr et Mo ont

tendance à élargir la plage de température de la phase liquide. En conséquence, le temps de résidence de cette phase est augmenté. La même observation peut être faite lorsque les mélanges Co-Ni et Ni sont comparés. Malgré le fait que les deux possèdent une courbe de forme similaire, le mélange Co-Ni a une plage de température plus large. En effet, il se solidifie à plus basse température. Ce qui serait à son avantage.

Outre la largeur de la plage de température, une attention particulière doit être posée sur la forme des courbes. Comme il a été discuté dans les sous-chapitres de la section 4.3, plus les courbes sont variables, plus la composition de la phase liquide se modifie. Ainsi, la phase ne reste pas homogène tout au long de son passage dans la zone de croissance des C-SWNT. La différence est explicite lorsque les figures 4.2, 4.4, 4.6, 4.8 et 4.10 sont comparées. En fait, seul les mélanges avec Ni-Co et Ni sont homogènes dans la phase liquide.

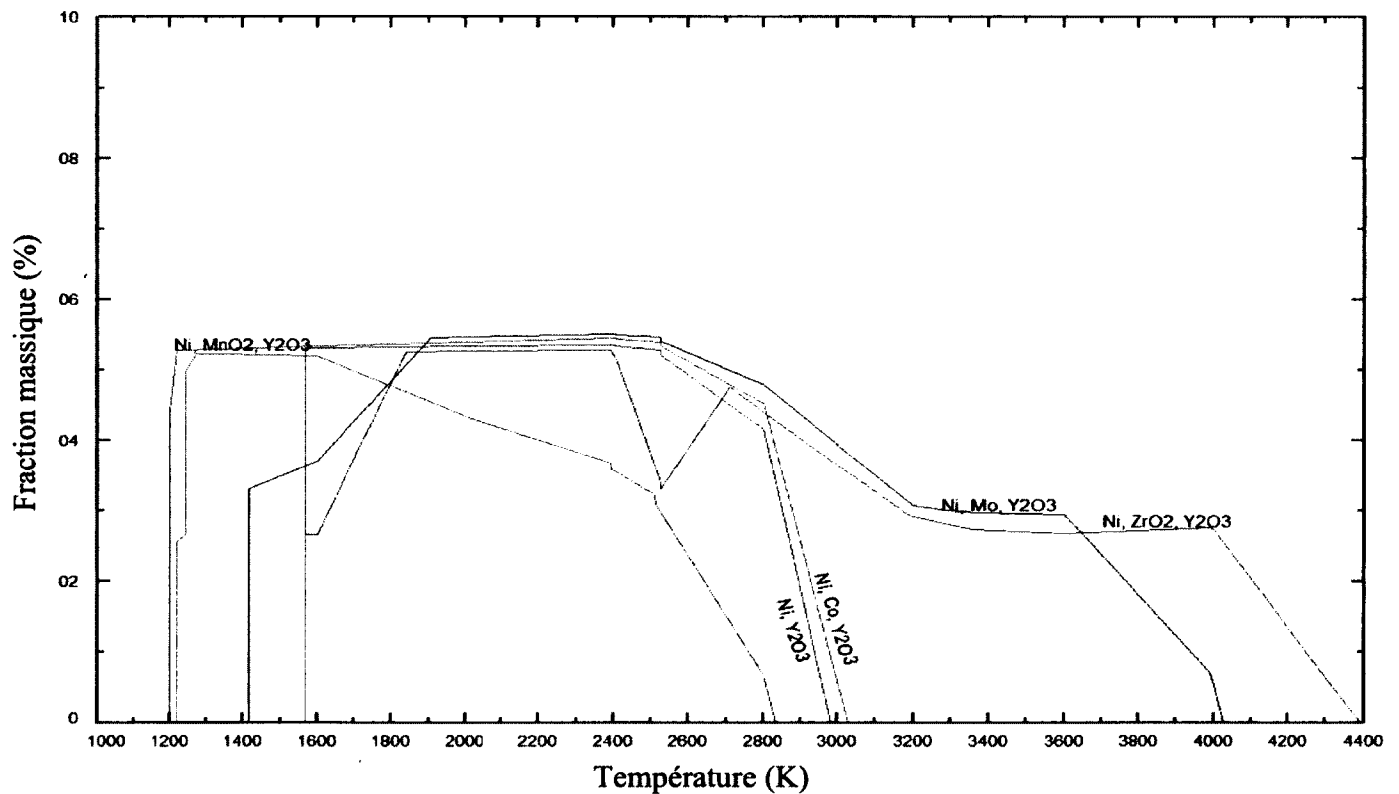


Figure 4.11 Schéma comparatif de la phase liquide des différents mélanges

Afin de mieux évaluer les différentes propriétés d'intérêts, les valeurs numériques de la plage de température, du pourcentage massique maximal de la phase liquide ainsi que de la présence en carbone sont présentées et comparés au tableau 4.1.

Outre les plages de température, le tableau permet de soulever plusieurs faits intéressants. En premier lieu, bien que les mélanges possèdent un pourcentage massique maximal de la phase liquide, la température de ce maxima diffère considérablement pour le mélange Ni-MnO<sub>2</sub>. En fait, il est beaucoup plus bas. Cet élément pourrait être favorable à la croissance de C-SWNT étant donné qu'elle se rapproche de la température de la zone de croissance du réacteur.

En second lieu, la proportion en carbone est supérieure dans les deux mélanges qui ont une phase liquide à haute température, soit le Ni-Mo et Ni-ZrO<sub>2</sub>. Cette propriété s'explique par le rapprochement de la température de solidification de carbone. L'autre mélange qui se distingue en cette propriété est celui de référence, avec Ni-Co. Pour une température comparable à celle du mélange Ni et Ni-MnO<sub>2</sub>, il a une plus grande proportion en carbone. À première vue, cette contenance maximale plus élevée en carbone pourrait être favorable à la croissance de C-SWNT. Par contre, elle a lieu à des températures qui diffèrent de la température de croissance.

Tableau 4.1 Récapitulatif des différentes propriétés d'intérêts de la phase liquide des différents mélanges

<b>Mélange</b>	<b>Plage de température de la phase liquide (K)</b>	<b>Pourcentage massique maximale de la phase liquide (%)</b>	<b>Pourcentage massique maximale du carbone contenu dans la phase liquide</b>
Ni, Co, Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 209-3 050	5.44 (2 417 K)	8.30 (3 050 K)
Ni, Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 567-3 005	5.35 (2 200 K)	4.93 (3 005 K)
Ni, Mo, Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 272-4 051	5.49 (2 417 K)	14.92 (4 011 K)
Ni, ZrO <sub>2</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 598-4 415	5.27 (2 380 K)	31.91% (4 008 K)
Ni, MnO <sub>2</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 218-2 854	5.22 (1 330 K)	3.42% (2 854 K)

## 5. Résultats et discussion

Ce chapitre comprend les résultats d'analyses des différents essais expérimentaux effectués. Il présente, tout d'abord, les résultats du bilan d'énergie, les résultats de chacun des essais et par la suite compare ces résultats, dans le but de mettre en évidence les observations pertinentes.

### 5.1 Bilan énergétique du système

La puissance générée par le réacteur, pendant la synthèse, est d'environ 44 kW. Par contre, la totalité de cette puissance ne peut être utilisée, étant donné que le système doit être refroidi, afin de le maintenir à une certaine température de fonctionnement. De plus, au niveau de la torche et de la sonde, une quantité d'énergie non négligeable doit être évacuée, ce qui réduit le potentiel du transfert d'énergie vers le plasma et les produits réactifs. Pour cette raison, il y a lieu de comparer l'efficacité du transfert énergétique à la sonde. Car nécessairement, une plus faible efficacité impliquerait un apport d'énergie plus faible pour le système réactionnel. L'effet d'un tel phénomène serait vraisemblablement significatif; ce qui justifie l'investigation. L'équation de base du bilan d'énergie global est présentée à l'équation 5.1.

$$44 \text{ kW} = Q_{sonde} + Q_{torche} + Q_{reac} + Q_{filtre} + Q_{evac} \quad (5.1)$$

$Q_{sonde}$  représente l'énergie dissipée à la sonde,  $Q_{torche}$  à la torche,  $Q_{reac}$  au réacteur,  $Q_{filtre}$  au filtre et  $Q_{evac}$  représente l'énergie du gaz évacué après le filtre, vers le circuit des pompes à vide.

Si l'on veut mesurer l'efficacité de la torche. Le bilan énergétique est restreint de la sorte :

$$44 \text{ kW} = Q_{sonde} + Q_{torche} + Q_{plasma} + Q_{reactif} \quad (5.2)$$

Ainsi, en définissant l'efficacité de la torche comme étant la quantité d'énergie transférée au plasma et aux produits réactifs sur la quantité totale d'énergie disponible, l'équation suivante est obtenue :

$$\begin{aligned} eff_{torche} &= \frac{(44 \text{ kW} - Q_{sonde} - Q_{torche})}{44 \text{ kW}} \\ &= \frac{(Q_{plasma} + Q_{reactif})}{44 \text{ kW}} \end{aligned} \quad (5.3)$$

Cette équation permet de figurer l'efficacité de la torche à produire un plasma, utile au procédé. Les données recueillies des essais sont présentées au tableau 5.1.

Tableau 5.1 Efficacité de la torche des différents essais

Essai	Efficacité de la torche (%)
JFC-01 (Ni + Co + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	62
JFC-02 (Ni + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	63
JFC-03 (Ni + ZrO <sub>2</sub> + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	61
JFC-04 (Ni + MnO <sub>2</sub> + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	61
JFC-05 (Ni + Mo + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	63

Les résultats de ce tableau mettent en évidence qu'il existe une similarité de l'efficacité de la torche pour les cinq systèmes mis à l'essai. Ainsi, au niveau du bilan énergétique du procédé, les paramètres des cinq essais sont comparables. Une divergence des résultats ne proviendrait pas de cet élément.

## 5.2 Essais de différents catalyseurs et recettes de matières premières

Dans cette section, les résultats d'analyses sont présentés et interprétés individuellement, excepté pour les résultats du Raman et de la surface spécifique, qui sont traitées directement en bloc et comparées entre elles.

### 5.2.1 Résultats et analyse du mélange ternaire avec cobalt, nickel et oxyde d'yttrium (JFC-01)

Le mélange ternaire à base de cobalt est le mélange référence pour la synthèse de C-SWNT par plasma inductif thermique. L'analyse de cet échantillon se fait donc sous l'optique que les autres seront comparés à celui-ci.

#### 5.2.1.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Comme il peut être observé à la figure 5.1, l'analyse ATG du produit de la synthèse met en évidence une perte massique en plusieurs étapes. Tout d'abord, dans la plage 90-200°C, il semble y avoir un faible gain de masse, exprimé par une légère augmentation de la dérivée de la perte de masse. Ceci est probablement expliqué par une oxydation des catalyseurs. Ensuite, dans les

alentours de 220°C, le produit commence à perdre significativement de la masse, jusqu'à environ 700°C. Cette plage est directement attribuable à la combustion des différentes formes allotropiques du carbone. Le premier pic, situé à environ 360°C, correspond à la combustion du carbone amorphe. Le dernier, à 630°C, serait attribuable la combustion du noir de carbone résiduel (carbone graphitique). Entre ces deux pics principaux, on peut constater qu'il existe une zone de transition dans les environs de 420°C. Cette zone correspondrait à la combustion des nanotubes de carbone.

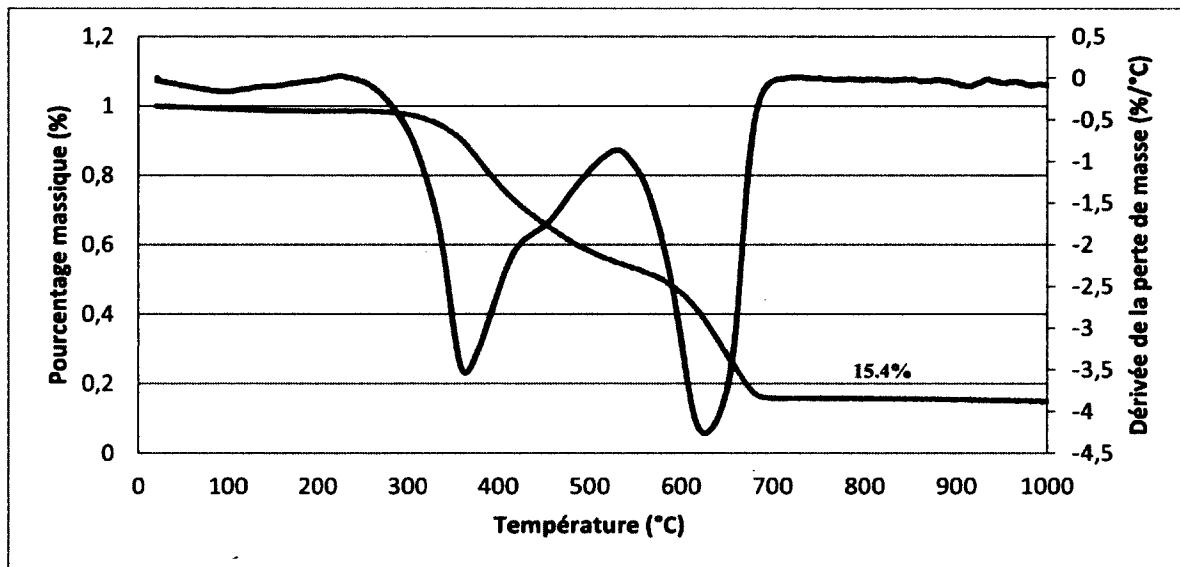


Figure 5.1 Graphique de l'analyse thermogravimétrique du mélange de référence avec nickel, cobalt et oxyde d'yttrium (JFC-01)

#### 5.2.1.2 Diffraction de rayons X (DRX)

Les résultats de DRX sur l'échantillon de référence mettent en évidence cinq composés. En ordre d'apparition, selon l'angle  $2\theta$ , le premier pic à apparaître est celui du graphite ( $26^\circ$ ). Celui-ci proviendrait du noir de carbone non-réagit, qui possède une telle structure cristalline. Ensuite, comme il était le cas avec le mélange précédent, une série de pics débutant vers  $27,8^\circ$ , sont attribuables au carbure d'yttrium ( $YC_2$ ). Le suivant, à  $28,5^\circ$ , correspond à l'oxyde d'yttrium, ces autres pics, à environ  $48^\circ$  et  $57^\circ$  sont également apparent. Il s'ensuit un pic de grande taille, à  $46^\circ$ . Celui-ci serait attribuable, à la fois au cobalt et au nickel. Un deuxième pic attribuable au cobalt est aussi observé à  $52^\circ$ . Pour le nickel, les autres pics se font difficiles à observer.

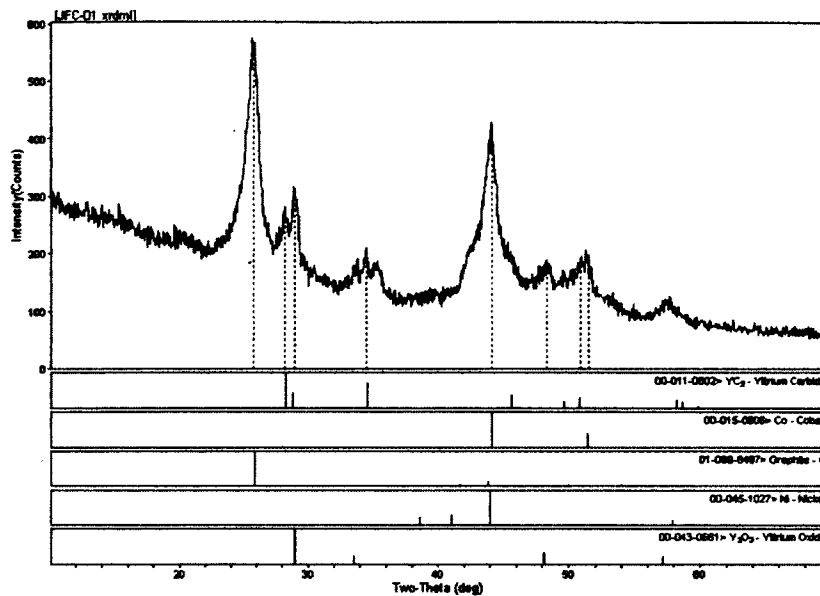


Figure 5.2 Résultat de la diffraction de rayons X du mélange de référence avec nickel, cobalt et oxyde d'yttrium (JFC-01)

#### 5.2.1.3 Microscopie électronique à balayage à haute résolution (MEBHR)

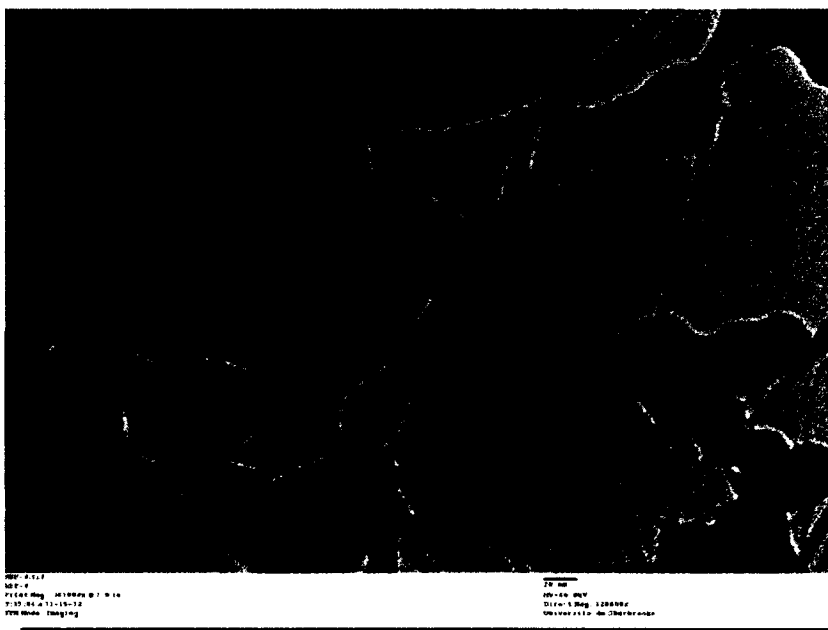


Figure 5.3 Image de microscopie électronique à balayage à haute résolution du mélange de référence avec nickel, cobalt et oxyde d'yttrium (JFC-01)

#### 5.2.1.4 Microscopie électronique à transmission (MET)

Les images prises avec le microscope électronique à transmission permettent d'observer certaines caractéristiques intéressantes, en complémentarité à celles prises par le MEBHR. Tout d'abord, comme il peut être observé à la figure 5.4, les catalyseurs, sous forme de grain foncé, en contraste

avec le carbone, qui est translucide, sont encapsulés par ce dernier. Ceci est particulièrement révélateur en ce qui a trait au mécanisme de la réaction. Premièrement, la taille des catalyseurs, qui semble être de l'ordre des dizaines de nanomètres, confirme l'atomisation des particules, suite au passage dans le plasma. Deuxièmement, il semble y avoir un phénomène d'agglomération récurrent du carbone avec les catalyseurs, ce qui implique un certain niveau d'activité entre les deux espèces. On peut également y voir qu'il y a formation de nanotubes même si les catalyseurs sont enveloppés de carbone. De plus, la manière dont les nanotubes sont enveloppés par le carbone, à leur base, suggère que l'agglomération de carbone amorphe se fait après la croissance initiale des nanotubes. Ce fait rappelle le mécanisme de croissance présenté à la figure 2.8, où la cessation de la croissance se termine par la formation d'une couche de carbone à la racine.



**Figure 5.4 Image TEM de C-SWNT produit avec le mélange ternaire avec nickel, cobalt et oxyde d'yttrium (JFC-01)**

L'observation de la structure et de la disposition des nanotubes de carbone est également révélatrice. Tout d'abord, comme il est observé avec les images de MEBHR, l'on peut remarquer qu'il n'existe pas d'ordre ou de structure cohérente. Les nanotubes sont positionnés de manière aléatoire et ils sont de dimensions diverses. Par la suite, l'on peut discerner que les nanotubes sont définitivement de type monoparoï ; dans certains cas, ils peuvent être observés individuellement, mais la plupart du temps, ils ont tendance à se regrouper pour former des assemblages.



### 5.2.2 Résultats et analyse du mélange binaire avec nickel et oxyde d'yttrium (JFC-02)

Ce mélange consiste essentiellement à retirer et remplacer le cobalt par une quantité équivalente de nickel dans le mélange. La somme massique de catalyseurs reste la même.

#### 5.2.2.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Le résultat de l'analyse thermogravimétrique est similaire à celui du test de référence (JFC-01). L'on peut voir sur le graphique de la figure 5.5 que la plage de température est similaire et que les trois *minima* de la courbe de la dérivée de la perte de masse sont situés aux mêmes endroits. Il existe cependant quelques distinctions. Le pourcentage massique final est légèrement plus bas, ce qui peut être attribué à la plus grande tendance du cobalt à s'oxyder. De plus, le deuxième *minima* de la courbe de la dérivée (439°C) est plus prononcé et légèrement plus bas, mais toujours à la même température. En somme, ces caractéristiques font en sorte que, selon les résultats de l'ATG, les résultats du mélange binaire (JFC-02) sont comparables à ceux du mélange ternaire de référence (JFC-01).

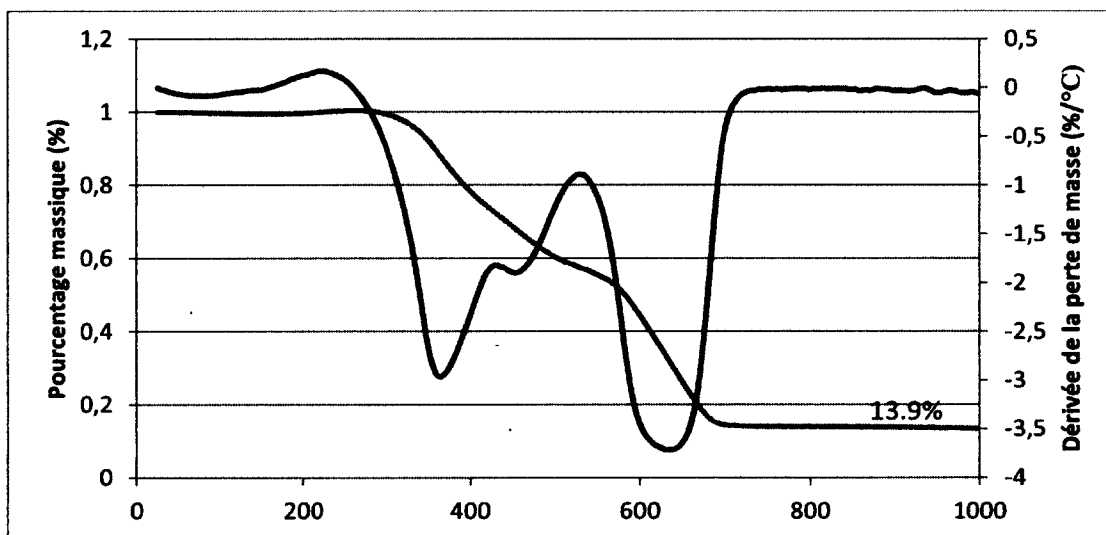


Figure 5.5 Graphique de l'analyse thermogravimétrique du mélange avec nickel et oxyde d'yttrium (JFC-02)

#### 5.2.2.2 Diffraction de rayons X (DRX)

L'analyse du diffractogramme présenté à la figure 5.6 met en évidence quatre espèces. La première, selon l'ordre des pics graphite, avec un angle  $2\theta$  de  $26^\circ$ . Ensuite, comme il était le cas avec le mélange précédent, une série de pics débutant vers  $27,8^\circ$ , sont attribuables au carbure d'yttrium ( $YC_2$ ). Le suivant, à  $28,5^\circ$ , correspond à l'oxyde d'yttrium. Pour terminer, vers  $44^\circ$  se

retrouve le premier des deux pics de nickel. Il est intéressant de mentionner qu'à l'exception des pics correspondant au cobalt, le diffractogramme du mélange binaire avec nickel et oxyde d'yttrium est identique à celui du mélange de référence.

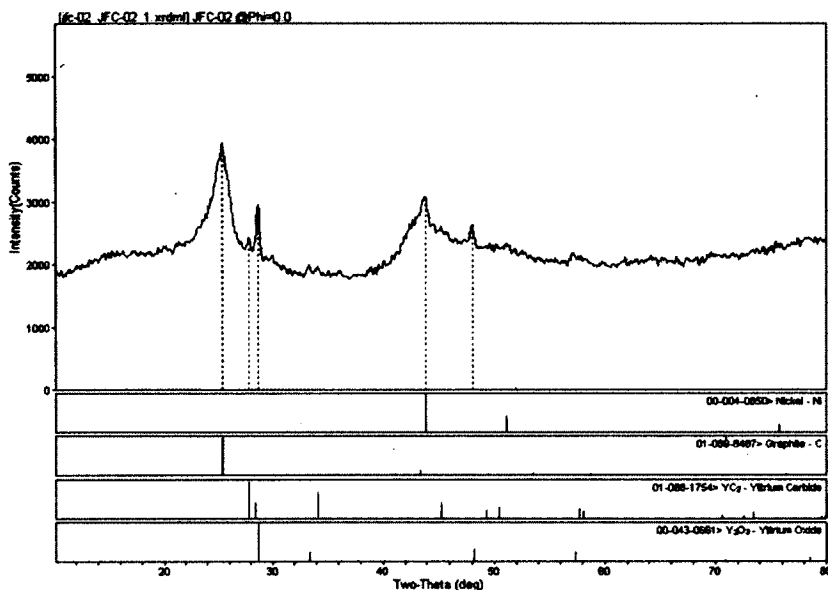


Figure 5.6 Résultat de la diffraction de rayon X du mélange avec nickel et oxyde d'yttrium (JFC-02)

### 5.2.2.3 Microscope électronique à balayage à haute résolution (MEBHR)

L'observation de l'image de MEBHR présenté à la figure 5.6 permet de constater que la morphologie du produit de la synthèse est comparable à celle du mélange de référence. Le tout ressemble à une agglomération de carbone amorphe et graphitique, qui contient des assemblages de C-SWNT à l'intérieur. L'image présentée ci-dessous est particulièrement intéressante, car elle révèle la longueur relativement élevée des nanotubes; de l'ordre des micromètres ( $\mu\text{m}$ ).



Figure 5.7 Image de microscopie électronique à balayage à haute résolution du mélange avec nickel et oxyde d'yttrium (JFC-02)

#### 5.2.2.4 Microscopie électronique à transmission (MET)

Les images de MET reflètent cette même tendance. Les nanotubes semblent être recouverts de carbone, tout comme les catalyseurs. De plus, la dimension des catalyseurs et des nanotubes est comparable à ceux du mélange de référence. Il y a toujours la même tendance des nanotubes à se regrouper pour former des assemblages.

#### 5.2.3 Résultats et analyse du mélange ternaire avec oxyde de zircon, nickel et oxyde d'yttrium (JFC-03)

Comme candidat de remplacement au cobalt, l'oxyde de zircon indique des propriétés thermodynamiques intéressantes suite à l'étude thermodynamique du chapitre 4.3.3. Il semble avoir un effet positif sur la plage thermique de la phase liquide des catalyseurs, ainsi que sur la concentration en carbone dans celle-ci. Dans cette section, l'analyse des résultats de caractérisations de ce nouveau catalyseur est présentée.

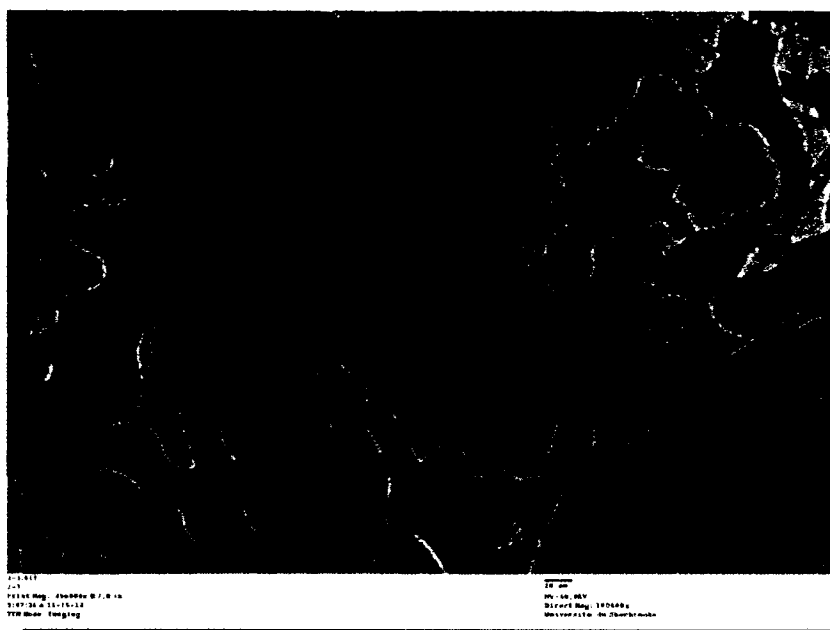


Figure 5.8 Image TEM de C-SWNT du mélange avec nickel et oxyde d'yttrium (JFC-02)

#### 5.2.3.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

À première vue, le résultat de l'analyse thermogravimétrique du mélange ternaire avec oxyde de zircon, tel que présenté à la figure 5.9, est très similaire à celui du mélange de référence, ainsi que du mélange binaire. Sans compter que la forme est identique, les températures des trois *minima* de la courbe de la dérivée sont au même endroit (360°C, 450°C et 625°C). En termes de distinction, le premier *minima* de la dérivée atteint une valeur plus basse que les deux autres mélanges (3.20 % au lieu de 3.50 %). Ceci implique qu'à ce moment, la perte de masse du carbone amorphe se faisait plus rapidement. La valeur de masse terminale est également différente des deux autres mélanges, ce qui est expliqué par le comportement oxydatif différent du manganèse.

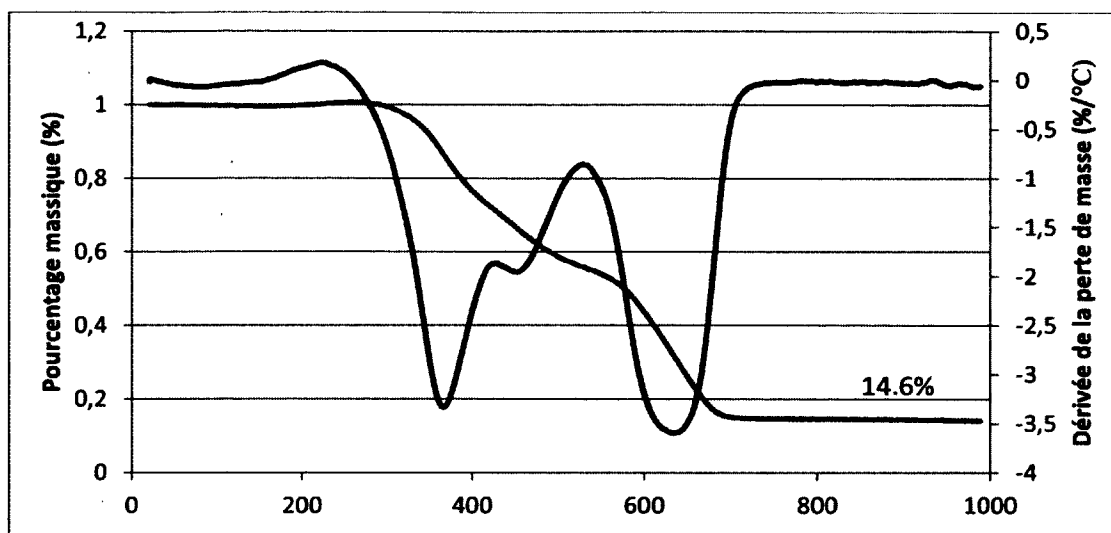


Figure 5.9 Graphique de l'analyse thermogravimétrique du mélange avec nickel, zirconium et oxyde d'yttrium (JFC-03)

De manière interprétative, le résultat de l'ATG indique qu'il y a bien présence de C-SWNT dans le produit de la synthèse. De plus, la forme et les valeurs des courbes tendent à indiquer que la composition des produits à base de carbone est similaire aux deux autres produits.

#### 5.2.3.2 Diffraction de rayons X (DRX)

La lecture du diffractogramme présenté à la figure 5.10 présente les principales caractéristiques de ceux présentés précédemment, i.e. qu'il y a présence de graphite ( $26^\circ$ ), de carbure d'yttrium (débutant à  $27.8^\circ$ ), d'oxyde d'yttrium ( $28.5^\circ$ ) ainsi que de nickel ( $44^\circ$ ). Ce qui le distingue est la présence de carbure de zirconium, qui se manifeste par l'apparition de cinq pics bien distinctifs ( $33^\circ$ ,  $38^\circ$ ,  $55.8^\circ$ ,  $66^\circ$  et  $69^\circ$ ).

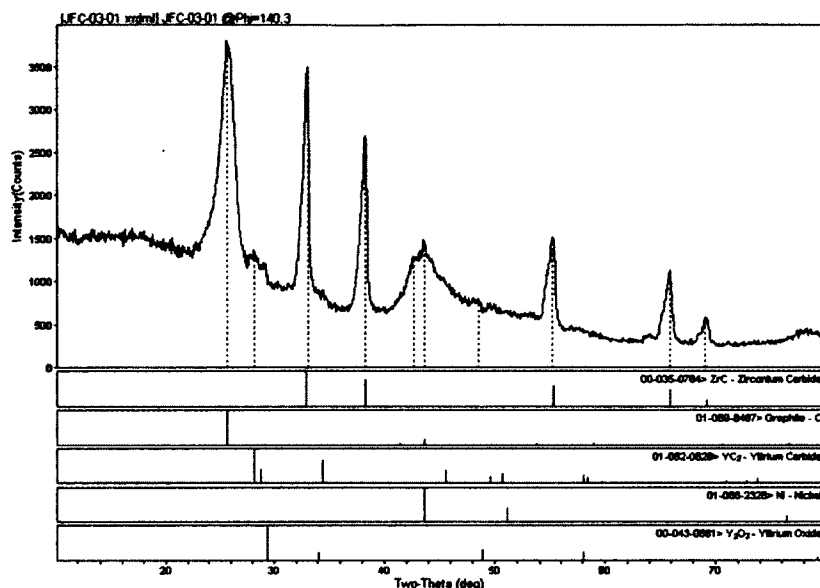


Figure 5.10 Résultat de la diffraction de rayons X du mélange avec nickel, zircon et oxyde d'yttrium (JFC-03)

Il est intéressant de constater qu'à l'instar du nickel et le cobalt, le zirconium est en mesure de former un carbure avec le carbone. Bien que l'explication de ce phénomène sorte du cadre de cette recherche, les résultats de l'analyse thermodynamique effectuée dans le chapitre précédent ont mis en lumière que le zirconium était en phase liquide pendant une plage de température plus haute que le nickel et le cobalt, avant de se solidifier. De plus, cette plage de température se rapproche de changement de phase du carbone. Bien qu'il faille creuser davantage l'investigation de ce phénomène, ces écarts de température des différentes phases pourraient être à l'origine de la formation du carbure de zirconium.

### 5.2.3.3 Microscopie électronique à balayage à haute résolution (MEBHR)

En termes de morphologie, l'image présentée à la figure 5.11 permet d'affirmer que le produit final de la synthèse avec le mélange nickel, zircone et oxyde d'yttrium, est similaire au produit de référence. La présence d'un réseau aléatoire de nanotube de carbone partiellement enveloppé de carbone amorphe est constatée.



Figure 5.11 Image (I) de microscopie électronique à balayage à haute résolution du mélange avec nickel, zircon et oxyde d'yttrium (JFC-03)

En termes de longueur, une autre image, à la figure 5.12, présente des nanotubes de dimension comparable à celle du mélange binaire, de la figure 5.7. Ces images tendent à suggérer que la longueur des nanotubes est probablement plus longue que certaines images pourraient porter à le croire.

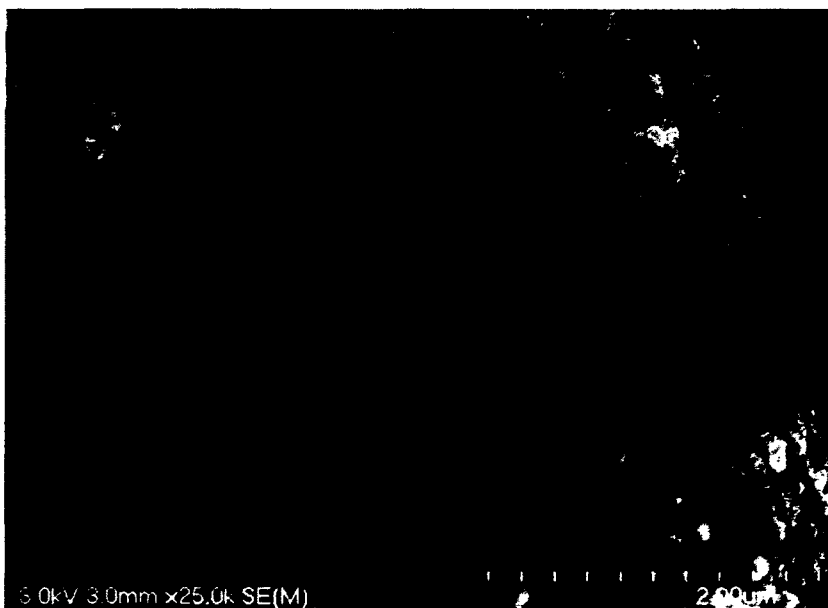


Figure 5.12 Image (II) de microscopie électronique à balayage à haute résolution du mélange avec nickel, zircon et oxyde d'yttrium (JFC-03)

#### 5.2.3.4 Microscope électronique à transmission (MET)

Encore une fois, l'image de la figure 5.13, effectuée par le microscope électronique à transmission permet de supporter l'observation que les nanotubes sont de type monoparoï. Ils ont également tendance à se regrouper pour former des assemblages et qu'ils sont enveloppés de carbone.



Figure 5.13 Image TEM de C-SWNT du mélange avec nickel, zircon et oxyde d'yttrium (JFC-03)

#### 5.2.4 Résultats et analyse du mélange ternaire avec oxyde de manganèse, nickel et oxyde d'yttrium (JFC-04)

Contrairement à l'utilisation de la zircone, l'analyse thermodynamique de l'oxyde de manganèse ne révélait pas un élargissement de la plage de température de la phase liquide. De plus, il semble y avoir une rapide baisse de la solubilité du carbone au travers de cette plage, d'autant plus qu'une plus grande activité avec le soufre est anticipée.

##### 5.2.4.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Bien qu'elle présente une forme qui rappelle celle des trois produits analysés précédemment, le résultat de l'analyse thermogravimétrique, tel qu'illustré à la figure 5.14, est très différent. Premièrement, le premier *minima* de la courbe de la dérivée est plus élevé, avec une valeur de -2 %, au lieu d'autour de -3 – -3.5%. De plus, le second *minima* a lieu à une température plus élevée, à 540°C au lieu d'autour de 440°C. Ensuite, le point du maximum relatif entre les deux



derniers *minima* est beaucoup plus bas, à -3.16 %, au lieu du -.95 % habituel. Pour terminer, la courbe du pourcentage massique est plus droite que dans les trois autres cas précédents. La valeur terminale du pourcentage massique est du 12.7 %.

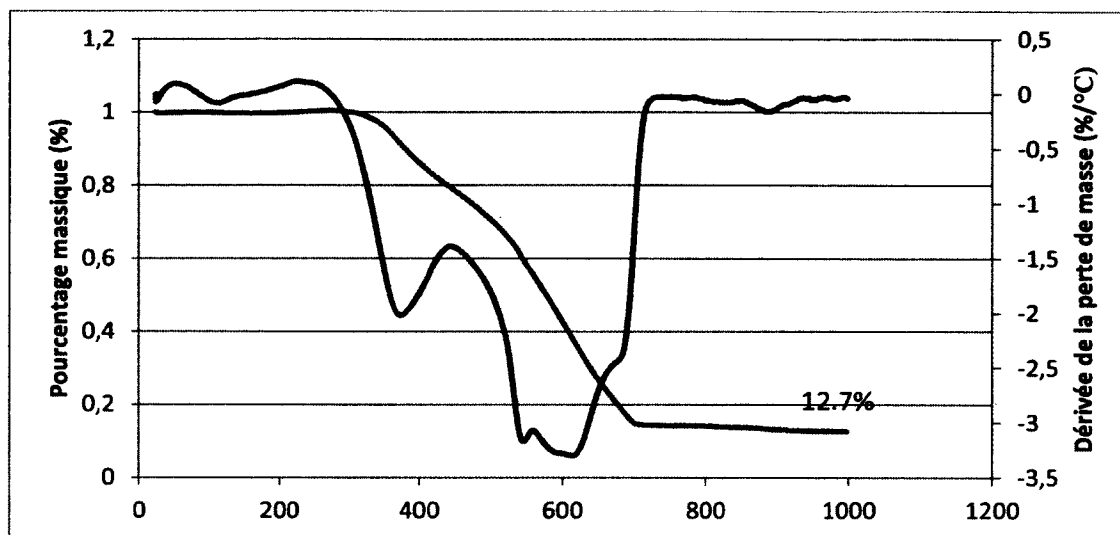


Figure 5.14 Graphique de l'analyse thermogravimétrique du mélange ternaire avec oxyde de manganèse, nickel et oxyde d'yttrium (JFC-04)

Il existe tout de même certaines similitudes. Tout d'abord, la plage de température de la variation du pourcentage massique est similaire au mélange de référence, allant de 210°C à 700°C. De plus, même si leurs valeurs diffèrent, la forme de la courbe de la dérivée de la perte de masse comporte les mêmes caractéristiques, c'est-à-dire avoir trois minimums et deux maximums relatifs. Ces ressemblances permettent d'affirmer que le produit contient vraisemblablement des nanotubes de carbone.

#### 5.2.4.2 Diffraction de rayons X (DRX)

Le diffractogramme du mélange ternaire avec oxyde de manganèse, selon la figure 5.15, présente, de nombreuses dissimilitudes avec celui du mélange de référence. En fait, seuls deux composés semblent revenir; soit le graphite (26°) et l'oxyde d'yttrium (28.5°).

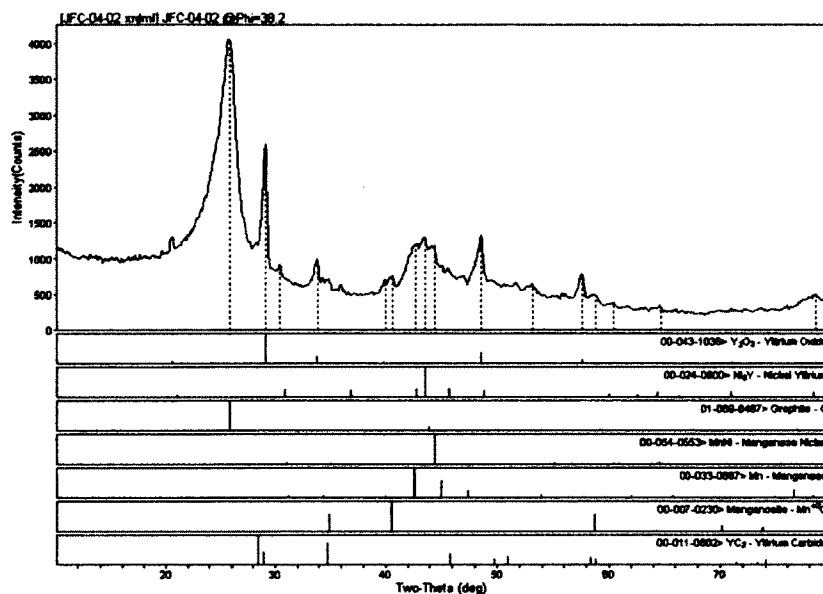


Figure 5.15 Résultat de la diffraction de rayons X du mélange ternaire avec oxyde de manganèse, nickel oxyde d'yttrium (JFC-04)

En termes de distinction, la plus frappante est l'absence du pic de nickel à l'état individuel. Plus précisément, deux nouvelles formes de nickel font leur apparition. Le premier est un nickel d'yttrium ( $Ni_5Y$ ), à  $44^\circ$ , et le second du manganèse de nickel ( $MnNi$ ), à  $42.50^\circ$ . Il semble y avoir également formation de manganosite ( $MnO$ ), dont le pic principal se retrouve à  $41^\circ$ .

Ces résultats impliquent que suite à l'ajout de manganèse, le nickel a possiblement une activité qui diffère à l'intérieur du système. Son rôle en ce qui concerne la croissance des C-SWNT pourrait en être modifié. Il semble d'ailleurs y avoir plus d'activité entre les catalyseurs. Il est ainsi possible que cela se fasse au détriment du carbone.

#### 5.2.4.3 Microscope électronique à balayage à haute résolution (MEBHR)

L'analyse par MEBHR, tel qu'il peut être observé à la figure 5.16, révèle que le produit contient définitivement des nanotubes de carbone. De plus, la morphologie est similaire aux produits analysés plus tôt. On pourrait cependant rajouter que qualitativement, il semble y avoir moins de nanotubes présents sur cette photo. Par contre, la faible représentativité des analyses par microscope électronique ne permet pas de confirmer ce fait.

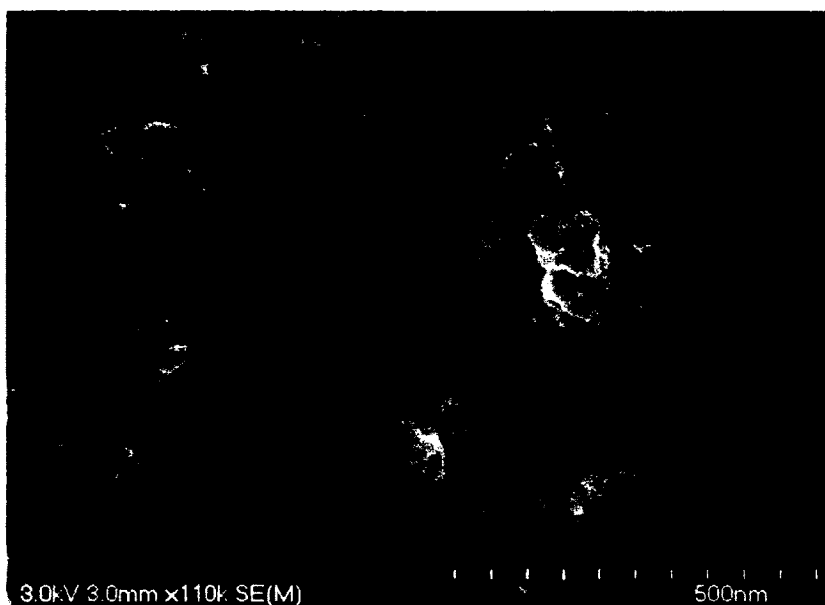


Figure 5.16 Image de microscopie électronique à balayage à haute résolution du mélange ternaire avec oxyde de manganèse, nickel oxyde d'yttrium (JFC-04)

#### **5.2.4.4 Microscope électronique à transmission (MET)**

L'analyse MET permet de confirmer la présence de nanotubes de type monoparoi, ainsi que les phénomènes de regroupements des C-SWNT en assemblages. De plus, il y a toujours l'encapsulation des catalyseurs et l'enveloppement des nanotubes dans du carbone amorphe. Le dimensionnement des produits est également comparable aux autres.

#### **5.2.5 Résultats et analyse du mélange ternaire avec nickel, molybdène et oxyde d'yttrium (JFC-05)**

Comme il est le cas pour la zircone, l'utilisation du molybdène permet d'élargir, à des plus hautes températures, la plage thermique de la phase liquide des catalyseurs. Par contre, l'analyse thermodynamique annonçait la formation d'un carbure dans les alentours de 2 200°C, au fur et à mesure que le molybdène liquide se solidifie. L'impact de cet effet est incertain.



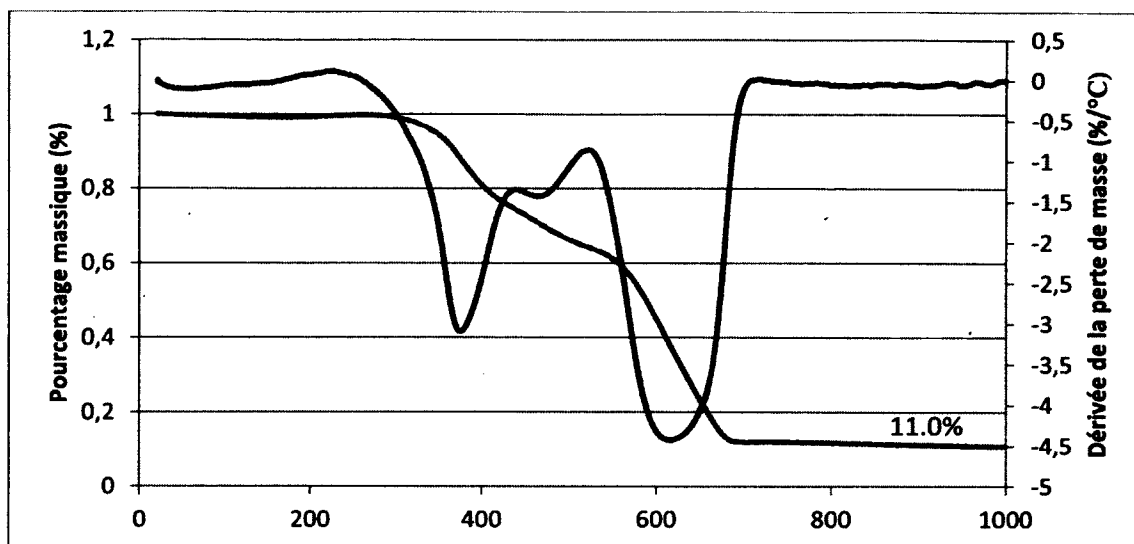


Figure 5.18 Graphique de l'analyse thermogravimétrique du mélange avec nickel, molybdène et oxyde d'yttrium (JFC-05)

De façon générale, les résultats du ATG permettent d'affirmer que la présence de nanotubes de carbone est fort probable. De plus, le mélange aurait une composition similaire en produit à base de carbone à celle du produit de référence.

#### 5.2.5.2 Diffraction de rayons X (DRX)

Encore une fois, les résultats de l'analyse par diffraction de rayons X permet de confirmer la présence de graphite (26°), de carbure d'yttrium (28°), d'oxyde d'yttrium (29.5°) et de nickel (44°). Les résultats sont présentés à la figure 5.19.

Dans ce cas spécifique, l'ajout de molybdène semble faire apparaître trois composés nouveaux. Le premier est un oxyde d'yttrium et de molybdène ( $Y_6MoO_{12}$ ), dont le premier pic est similaire à celui de l' $Y_2O_3$ , mais dont la présence se confirme par quatre autres pics à 34°, 49°, 58° et 61°. Ensuite le molybdène se présente sous forme seul, avec trois pics à 41°, 59° et 74°. Pour terminer, il semble se former une phase de MoNi, avec un pic principal à 37° et deux autres à 44° et 62°.

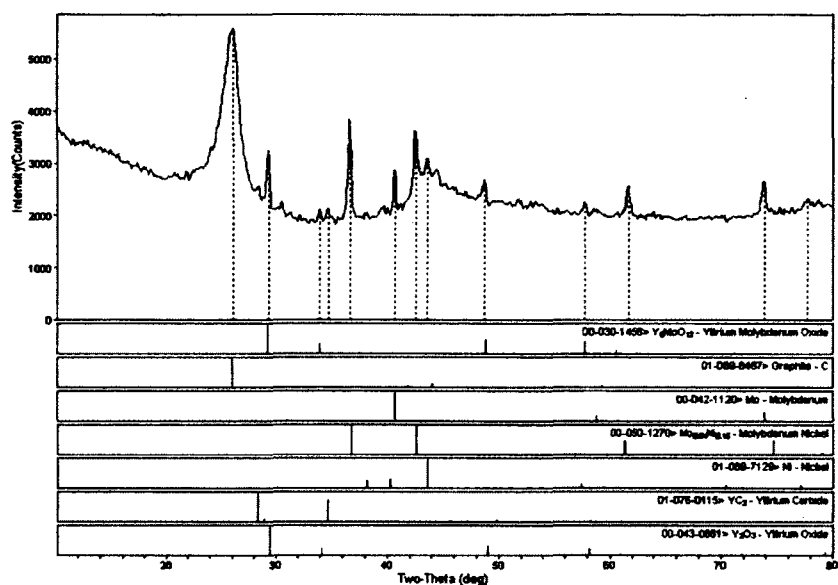


Figure 5.19 Résultat de la diffraction de rayon X du mélange avec nickel, molybdène et oxyde d'yttrium (JFC-05)

### 5.2.5.3 Microscopie électronique à balayage à haute résolution (MEBHR)

Les images prises par microscopie électronique à balayage démontrent la présence de nanotubes de carbones. Comme il peut être observé à la figure 5.20, la structure et la morphologie du produit sont très similaires à tous les autres échantillons analysés. Les nanotubes sont toujours placés de manière non ordonnée, entourée de carbone sous forme amorphe et graphitique.



Figure 5.20 Image de microscopie électronique à balayage à haute résolution du mélange avec nickel, molybdène et oxyde d'yttrium (JFC-05)

#### 5.2.5.4 Microscope électronique à transmission (MET)

Comme il était le cas pour l'analyse par MEBHR, les images prises par le microscope électronique à transmission sont comparables aux autres échantillons. L'on peut confirmer la présence de nanotubes de type monoparoi, la tendance des nanotubes à se joindre pour former des assemblages, ainsi que la tendance du carbone à les envelopper. Les catalyseurs sont d'ailleurs toujours encapsulés.



Figure 5.21 Image TEM de C-SWNT du mélange avec nickel, molybdène et oxyde d'yttrium (JFC-05)

### 5.3 Comparaison des résultats

#### 5.3.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

La comparaison des résultats de l'analyse thermogravimétrique permet de mieux comparer les distinctions entre les différents produits. Pour ce faire, un graphique a été créé afin de superposer les différents résultats obtenus. Le premier graphique, présenté à la figure 5.22, représente la courbe des différentes pertes de masse, en fonction de la température. Le deuxième, à la figure 5.23, superpose les différentes courbes de dérivée de la perte de masse.

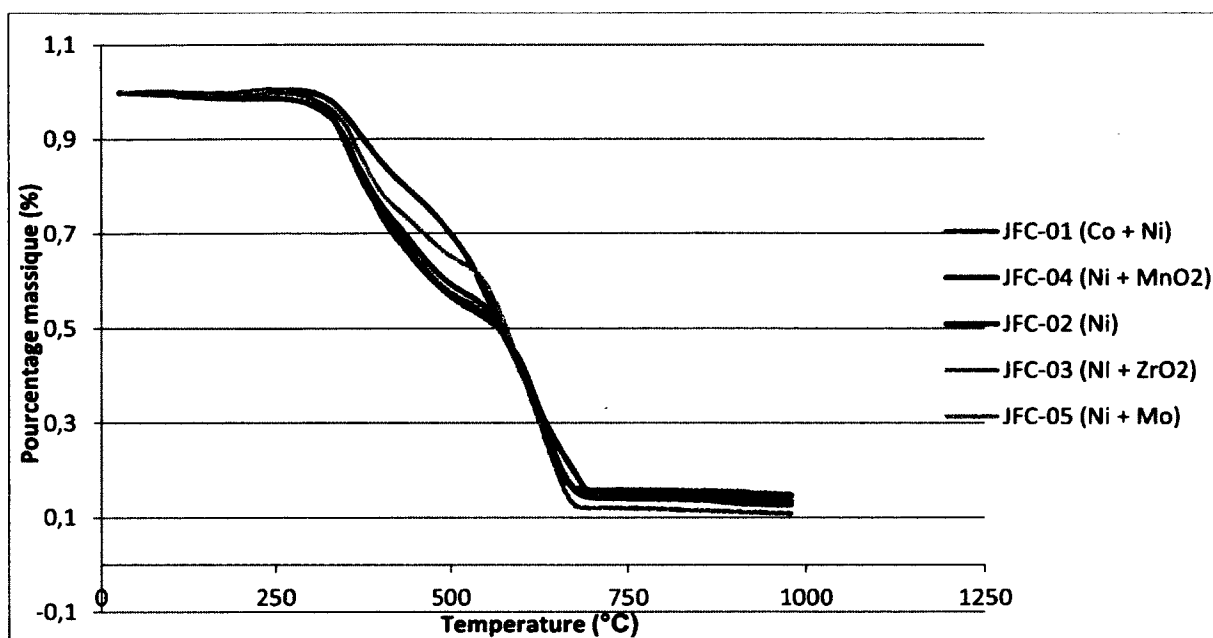


Figure 5.22 Graphique comparatif des différents résultats d'analyse thermogravimétrique

L'analyse de la figure 5.22 permet de soulever d'intéressantes observations parmi les courbes de perte de masse. En premier lieu, les courbes des échantillons JFC-01, JFC-02 et JFC-03 sont très similaires, ce qui suggère une significative similitude de composition, en ce qui concerne leur phase carbonée. L'on pourrait émettre l'hypothèse que, selon le principe de combustion différé des différentes formes allotropiques du carbone, qui est fonction de la température, ces échantillons auraient une proportion massique similaire en nanotubes de carbone. En fait, il semblerait que ces trois échantillons contiennent, les trois formes allotropiques, en quantité équivalente ; du moins, du même ordre de grandeur.

En contrepartie, les échantillons JFC-04 et JFC-05 affichent des comportements différents de perte de masse. Plus précisément, ils ont une perte de masse moins élevée entre  $\sim 250$  et  $575^{\circ}\text{C}$  que les trois échantillons discutés précédemment. Ceci serait expliqué par une plus faible composition en carbone amorphe et nanotubes de carbone. Ce fait est d'ailleurs supporté par le plus grand écart massique de la pente terminale ; la dernière avant d'atteindre le plateau, à environ  $700^{\circ}\text{C}$ . Le fait que ces deux derniers échantillons débutent plus tôt cette chute, avec une pente quasi égale pour les cinq échantillons, suggère qu'une plus grande quantité de cette même phase est calcinée. Cette phase, la dernière à être calcinée lors d'une ATG, comme il a été discuté au préalable, correspondrait à du carbone graphitique. Ainsi, les échantillons JFC-04 et JFC-05



contiendraient davantage de carbone graphitique, avec moins de carbone amorphe et de nanotubes de carbone.

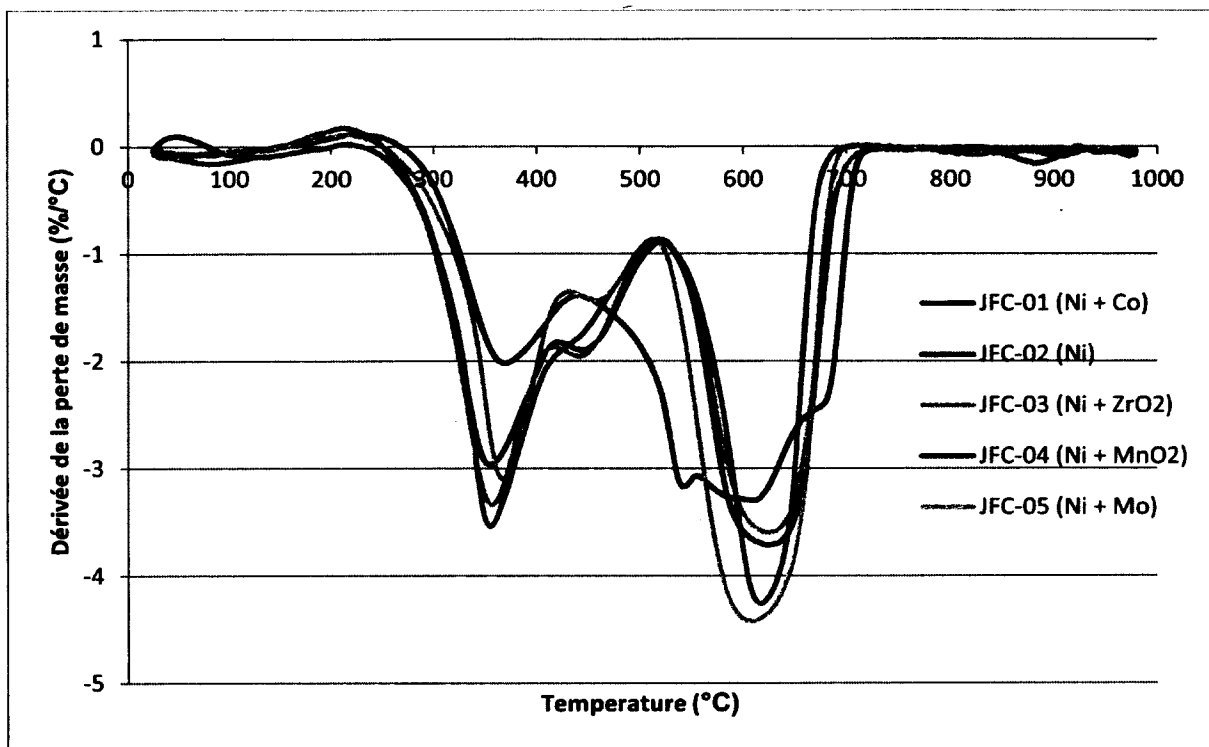


Figure 5.23 Graphique comparatif des courbes de dérivée de la perte de masse

En complément, l'analyse de la figure 5.23, qui correspond aux différentes figures des courbes de dérivées de perte de masse, permet de comparer avec plus de sensibilité le comportement de la perte de masse.

Encore une fois, les courbes des échantillons JFC-01, JFC-02 et JFC-03 affichent une certaine similitude. Comme il a été discuté antérieurement, ils possèdent une courbe de même forme, mais qui se distinguent par la valeur de leurs minimums relatifs. Ces détails n'étaient pas disponibles avec la figure 5.22, mais révèlent une subtile distinction de composition. De plus, l'on peut observer que la courbe de l'échantillon JFC-05 est moins « différente » que celle de JFC-04, lorsque comparée avec les trois premières.

En conclusion, l'analyse thermogravimétrique permet de constater que les échantillons avec cobalt (JFC-01), une proportion double de nickel (JFC-02) et de la zircone (JFC-03) ont probablement un rendement de production de nanotubes de carbone de même ordre de grandeur,

mais qui, tout même, se différencierait. De plus, l'échantillon JFC-04, avec l'oxyde de manganèse, offrirait le rendement le plus pauvre en nanotubes.

### 5.3.2 Diffraction de rayons X (DRX)

L'analyse des différents résultats de diffraction par rayons X permet de constater une certaine tendance. Tout d'abord, les résultats JFC-01, JFC-02 et JFC-03 affichent une similitude en termes de différents composés dont leur phase a été repérée. Dans ces trois cas, il n'existe qu'une dissimilitude, soit la présence de cobalt, pour JFC-01 et de carbure de zirconium avec JFC-03. On peut ainsi observer que ces catalyseurs n'ont pas tendance à créer une variété de produits après leur passage dans le réacteur. Dans le but de faciliter la discussion de cette analyse, un tableau sommatif des différentes phases qui ont été repérées lors des analyses par DRX est présenté ci-dessous.

Dans le cas des mélanges JFC-04 et JFC-05, il semble que les nouveaux catalyseurs ont tendance à former une plus grande variété de produits. Le produit JFC-04 présente sept phases distinctes, alors que JFC-05 en possède six. De plus, dans les deux cas, ils démontrent un certain niveau d'activité avec le nickel. Dans le cas de JFC-04, il semble même engendrer une réaction entre le nickel et l'yttrium ( $\text{Ni}_5\text{Y}$ ).

Tableau 5.2 Tableau sommaire de la composition des différents produits selon l'analyse de diffraction de rayons X

<b>Phase</b>	<b>JFC-01</b> (Co + Ni)	<b>JFC-02</b> (Ni)	<b>JFC-03</b> (Ni + ZrO <sub>2</sub> )	<b>JFC-04</b> (Ni + MnO <sub>2</sub> )	<b>JFC-05</b> (Ni + Mo)
Cobalt	X	-	-	-	-
Graphite	X	X	X	X	X
Mo	-	-	-	-	X
MoNi	-	-	-	-	X
MnNi	-	-	-	X	-
Mn	-	-	-	X	-
MnO	-	-	-	X	-
Nickel	X	X	X	X	X
Ni <sub>5</sub> Y	-	-	-	X	-
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	X	X	X	X	X
YC <sub>2</sub>	X	X	X	-	X
Y <sub>6</sub> MoO <sub>12</sub>	-	-	-	-	X
ZrC	-	-	X	-	-

Ceci étant, si l'on considère la tendance que l'analyse thermogravimétrique annonce, c'est-à-dire un meilleur rendement de production de C-SWNT avec les trois premiers mélanges, le fait que les mélanges JFC-04 et JFC-05 semblent créer une plus grande diversité de produits avec les catalyseurs pourrait présager un environnement réactif moins propice à la croissance des nanotubes de carbone. De plus, ces catalyseurs semblent parfois réagir avec le nickel, ce qui réduirait possiblement son activité avec le carbone, réduisant à nouveau l'opportunité de servir comme site de croissance pour les C-SWNTs.

### 5.3.3 Spectroscopie Raman

Les résultats de spectroscopie Raman ont été effectués à trois longueurs d'onde différentes : 514 (2.41 eV), 633 (1.96 eV) et 785 nm (1.58 eV). Afin de bien comparer les échantillons, les résultats ont été regroupés selon la longueur d'onde. Une attention particulière au profil des courbes devrait être soulevée, car celle-ci diffère légèrement selon la longueur d'onde appliquée, étant donné la différence d'énergie du laser appliqué. Dans tous les cas, ce sont les mêmes phénomènes d'interactions qui entrent en jeu et les observations devraient rester sensiblement les

mêmes [Keszler *et al.*, 2004] . Dans le cadre de cette analyse, l'utilisation de trois longueurs d'onde sert à confirmer les tendances.

Le premier spectre, soit celui à 514 nm, est présenté à la figure 5.24. Une lecture rapide permet de constater la présence des quatre principaux pics du premier ordre, caractéristiques des C-SWNT de type semi-conducteur. Le premier, attribuable à la « respiration radiale » (RBM), est visible dans les alentours de  $180\text{ cm}^{-1}$ . Le second, celui du graphite « désordonné », est présent autour de  $1\,300\text{ cm}^{-1}$ . Ensuite, il y a le « G-Band », un indicateur majeur de la qualité des C-SWNT, vers  $1\,600\text{ cm}^{-1}$ . Pour terminer, la seconde harmonique du « G-Band », appelé « G'-band », est observée vers  $2\,650\text{ cm}^{-1}$ . Il pourrait également être ajouté que la zone spectrale attribuable aux réponses de deuxième ordre est également observable dans la plage  $1\,700\text{--}1\,800\text{ cm}^{-1}$ .

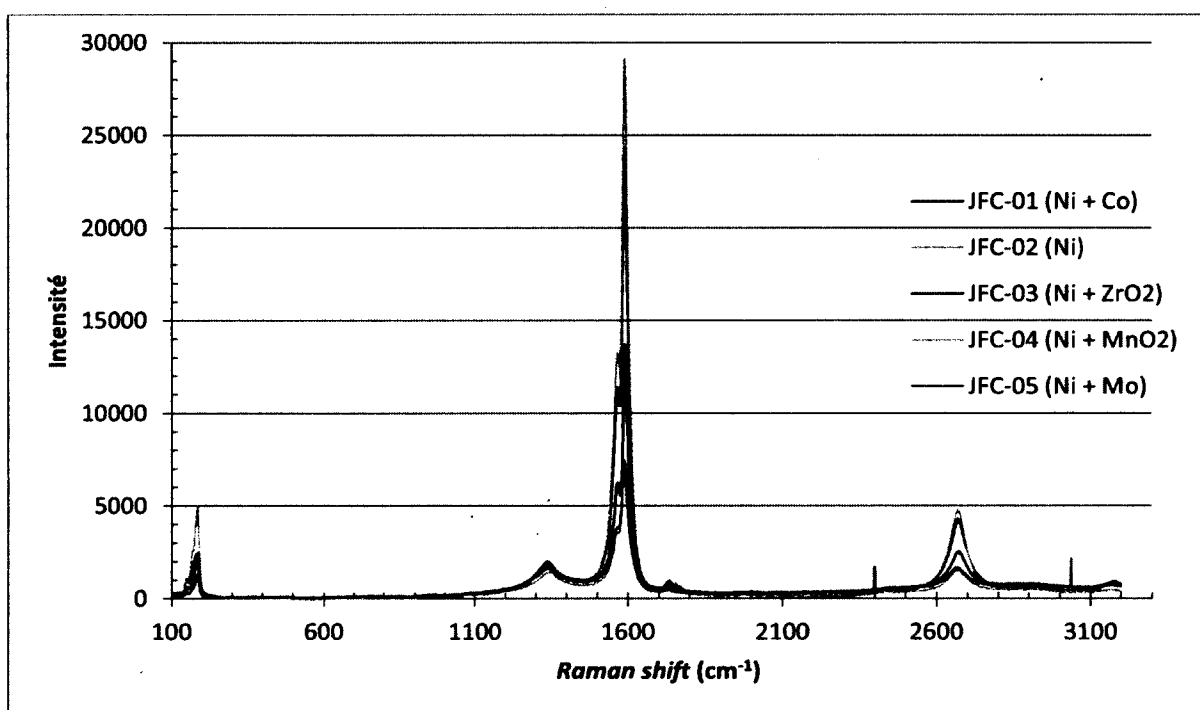


Figure 5.24 Résultats de spectroscopie Raman des cinq échantillons à une longueur d'onde de 514 nm

(Cette analyse a été effectuée par le CNRC)

L'analyse de la figure 5.24 permet de mettre en évidence que le spectre JFC-2, soit celui du mélange binaire, avec Ni et Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, présente une réponse plus forte au niveau du *RBM*, du *G-Band* et du *G'-band*. Ensuite, en ordre décroissant c'est le mélange de référence (JFC-01) et le mélange

avec zirconium qui semble offrir une qualité supérieure de nanotubes de carbone. Les deux derniers mélanges, avec manganèse (JFC-04) et molybdène (JFC-05), se démarquent clairement par une réponse spectrale plus faible, ce qui tend à indiquer une qualité inférieure du produit.

Un second schéma, cette fois-ci focalisé sur la réponse *RBM*, est présenté à la figure 5.25. En se rappelant que la réponse de la bande *RBM* est liée au diamètre des C-SWNT, l'on peut constater que les cinq échantillons possèdent une distribution de diamètre qui est relativement similaire, étant donné la similarité des profils et la même largeur de la plage ( $130\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ ).

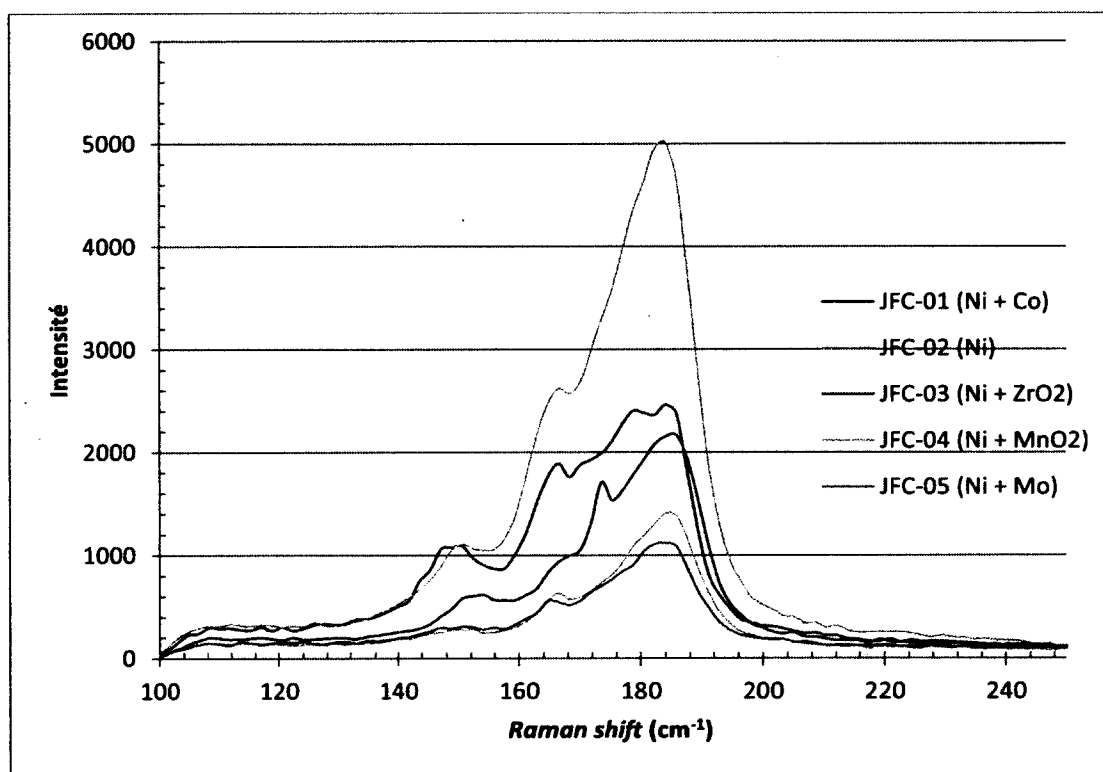


Figure 5.25 Résultats de spectroscopie Raman de la bande *RBM* des cinq échantillons à une longueur d'onde de 514 nm (Cette analyse a été effectuée par le CNRC)

L'analyse de la figure 5.26, soit le spectre Raman à 633 nm, permet d'en arriver à une conclusion similaire à celui de 514 nm. Essentiellement, les quatre principaux pics du premier ordre ainsi que la zone du deuxième ordre sont présents et confirme, encore une fois, la présence de C-SWNT de type semi-conducteur.

En ce qui concerne la comparaison des qualités, pratiquement la même tendance qu'avec le spectre de 514 nm peut être observée. Il semblerait que le mélange binaire avec nickel (JFC-02)

soit celui qui contiendrait le plus de C-SWNT, suivit de très près par le mélange de référence, avec du cobalt (JFC-01). Par contre, dans ce cas-ci, le mélange avec zirconium (JFC-03) semble être dépassé par celui avec du manganèse (JFC-04). Le mélange avec molybdène (JFC-05) serait celui qui contiendrait le moins de C-SWNT.

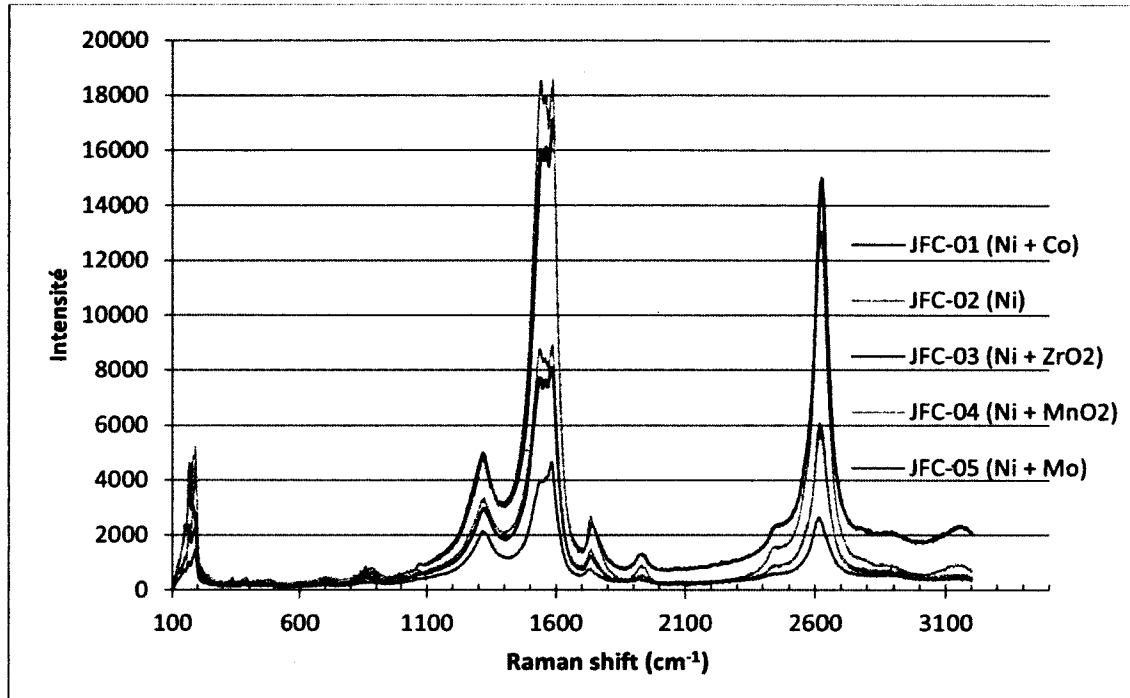


Figure 5.26 Résultats de spectroscopie Raman des cinq échantillons à une longueur d'onde de 633 nm

(Cette analyse a été effectuée par le CNRC)

La figure 5.27, présentée ci-dessous, permet d'examiner de plus près la bande *RBM* à cette fréquence. Contrairement au spectre de la figure 5.25, il semble y avoir une légère variabilité avec les profils. Plus précisément, les profils du mélange binaire avec nickel (JFC-02) et celui du mélange avec manganèse (JFC-04) divergent des trois autres mélanges. Ceci pourrait impliquer que la distribution des diamètres de C-SWNT est moins homogène que ce qu'il était présumé avec l'analyse à 514 nm. De plus, la plage de bande *RBM* est plus étendue dans ce cas-ci ; elle va d'environ 110 et 210  $\text{cm}^{-1}$ , au lieu de 130 – 200  $\text{cm}^{-1}$  pour le 514 nm.

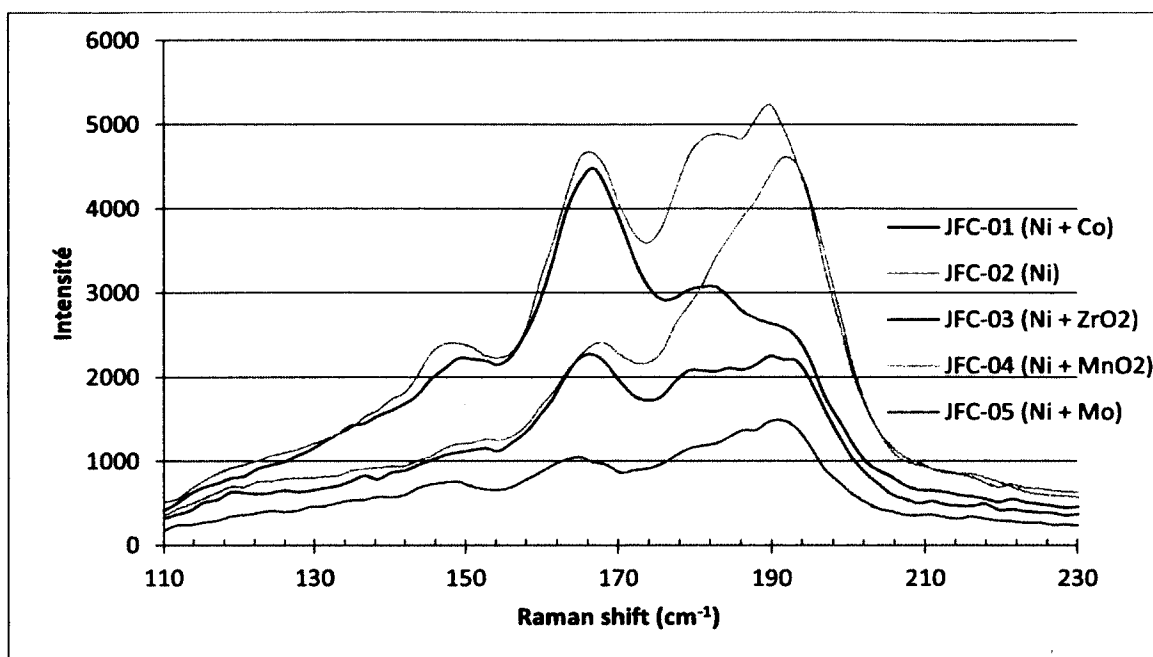


Figure 5.27 Résultats de spectroscopie Raman de la bande RBM des cinq échantillons à une longueur d'onde de 633 nm

(Cette analyse a été effectuée par le CNRC)

Les résultats de l'analyse Raman à 785 nm permettent de soulever les mêmes tendances. Tel qu'il est observé à la figure 5.28, c'est toujours le mélange ternaire avec cobalt (JFC-01) et le binaire avec nickel (JFC-02) qui semble contenir le plus de C-SWNT. Par contre, dans ce cas-ci, c'est le mélange JFC-01 qui semble avoir les plus fortes valeurs. En ce qui concerne les trois autres mélanges, l'interprétation est limitée par le fait que la base des profils de JFC-03 et JFC-05 ne correspond pas à la même que les autres courbes de profil, ce qui limite l'interprétation graphique du spectre. La comparaison des ratios des bandes G et D, présenté plus loin, permettra d'en faire ressortir une observation, étant donné qu'elle est sur calculé de façon relative.

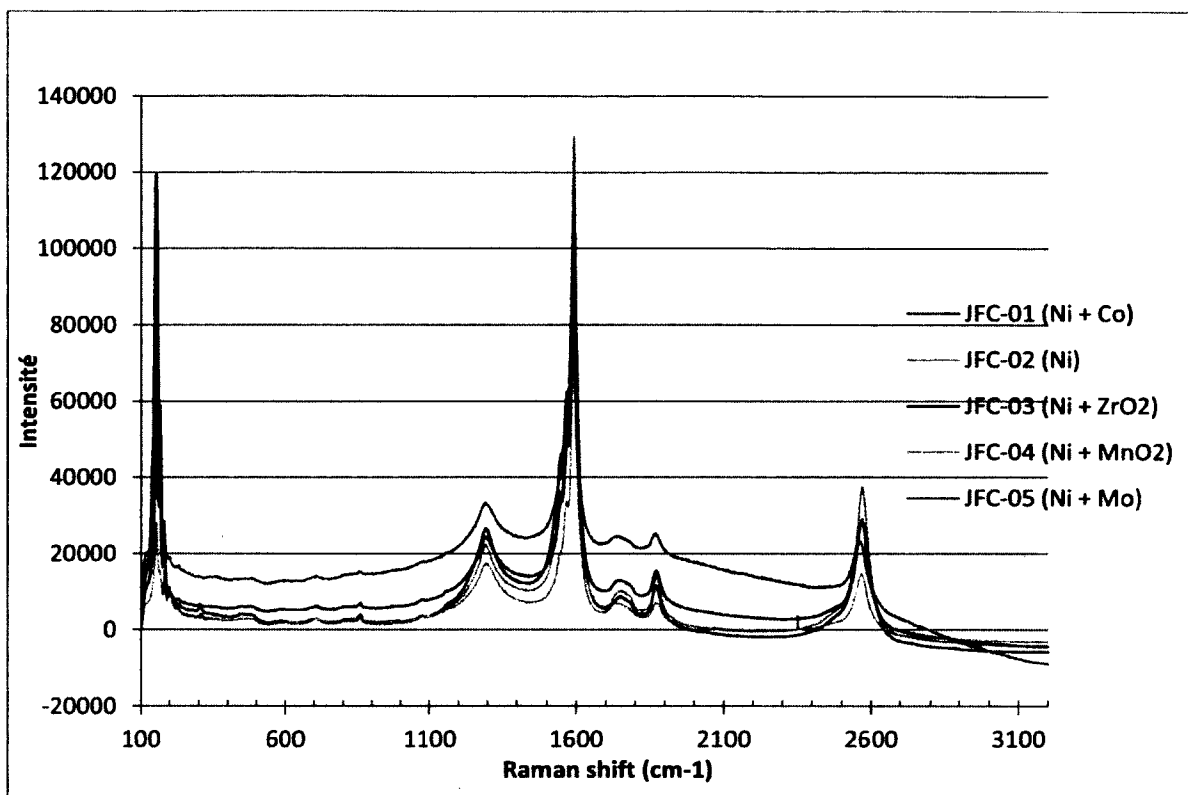


Figure 5.28 Résultats de spectroscopie Raman des cinq échantillons à une longueur d'onde de 785 nm

(Cette analyse a été effectuée par le CNRC)

En ce qui concerne l'analyse de la bande *RBM*, l'on peut constater que celle-ci est beaucoup plus homogène qu'avec la longueur d'onde de 633 nm. Ceci suggère que la distribution des diamètres des C-SWNT est comparable avec les cinq échantillons. Les différences des courbes des *RBM*, notée à la figure 5.27, n'est pas présente sur ce spectre.



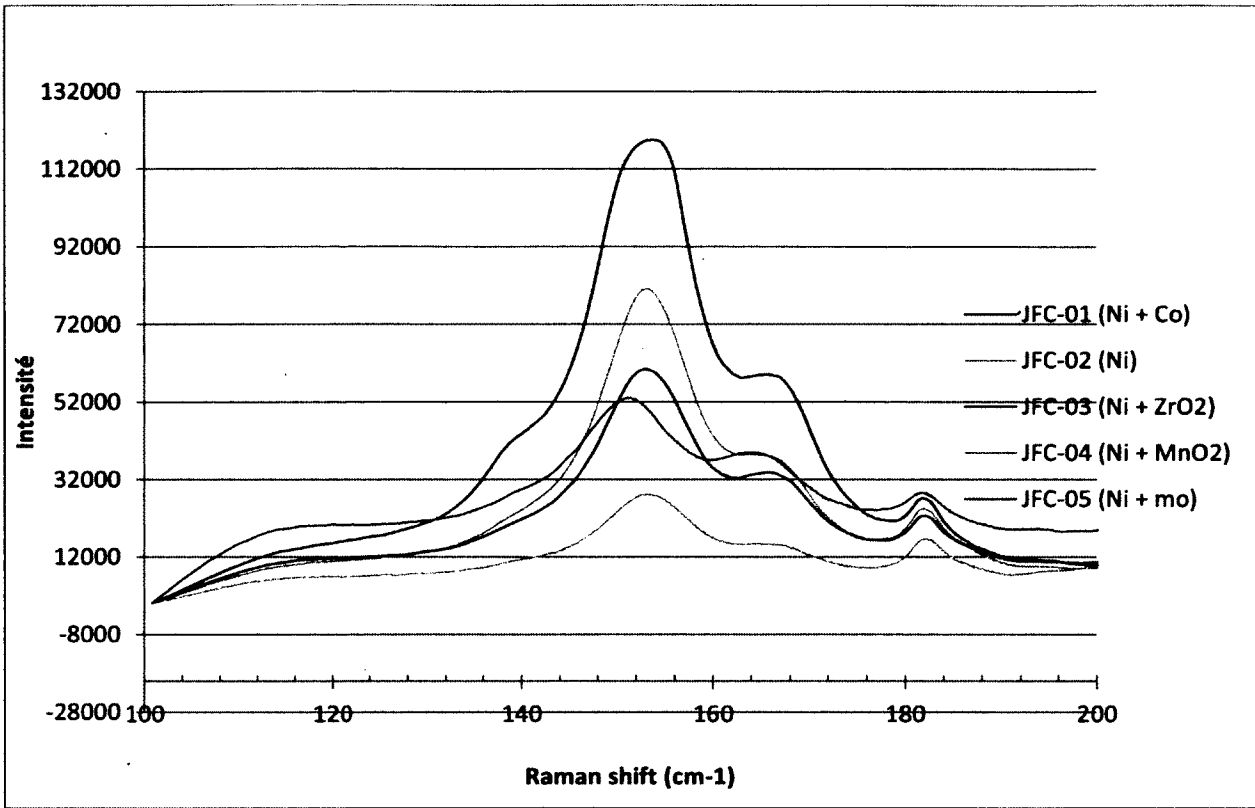


Figure 5.29 Résultats de spectroscopie Raman de la bande RBM des cinq échantillons à une longueur d'onde de 785 nm (Cette analyse a été effectuée par le CNRC)

Ultimement, l'avantage de la spectroscopie Raman est qu'elle permet de procéder à une analyse quantitative de la qualité des C-SWNT. La méthode couramment utilisée est celle de la comparaison des ratios  $I_G/I_D$ , telle que décrite au chapitre 3.5.5. Les différents calculs de ce ratio sont placés au tableau 5.2.

Tableau 5.3 Ratio comparatif des résolutions des bandes "G" et "D"

	Ratio $I_G/I_D$		
	514 nm	633 nm	785 nm
JFC-01 (Ni, Co, Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	13,31	3,47	4,75
JFC-02 (Ni, Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	17,72	3,92	6,61
JFC-03 (Ni, ZrO <sub>2</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	8,23	2,73	4,52
JFC-04 (Ni, MnO <sub>2</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	5,16	2,71	4,98
JFC-05 (Ni, Mo, Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	4,7	2,24	2,64

L'analyse du tableau 5.3 confirme que le mélange binaire avec nickel (JFC-02) est celui qui possède le plus grand ratio d'intensités des bandes « G » et « D » pour les trois longueurs d'onde. En deuxième position, le mélange de référence (JFC-01), affiche le deuxième meilleur ratio pour les longueurs d'onde 514 et 633 nm. La troisième position est attribuée pour les mêmes longueurs d'onde avec le mélange composé de zircone (JFC-03). Le cas du mélange avec manganèse (JFC-04) est intéressant, car il exhibe le deuxième meilleur ratio avec la longueur d'onde de 785 nm. De plus, il s'approche de très près au mélange JFC-03 avec la longueur d'onde de 633 nm. Pour ces raisons, la distinction de qualité entre les mélanges JFC-03 et JFC-04 est peut-être plus mince que ce qu'il était envisagée. Par contre, ce qui est certain, c'est que la queue du peloton est le mélange avec molybdène. Pour les trois longueurs d'onde, il est celui avec les plus faibles valeurs.

#### 5.3.4 Mesure de la surface spécifique (BET)

Les résultats de la mesure de la surface spécifique, tel qu'ils sont présentés au tableau 5.3, mettent en évidence deux tendances. Premièrement, il semble que le mélange binaire (JFC-02) présente la valeur de surface spécifique la plus élevée, suivis des mélanges avec zircone (JFC- 3), celui avec du manganèse (JFC-04), alors que le dernier est toujours celui avec du molybdène (JFC-06). Ces résultats sont compatibles avec les autres, si l'on ignore la valeur du mélange de référence, qui est étonnamment faible.

L'on pourrait expliquer cet écart de performance de la part du mélange de référence par le fait qu'il a été effectué plusieurs mois avant les quatre autres échantillons. Il est ainsi possible qu'avec le temps, il se soit oxydé, ce qui limiterait sa capacité d'adsorption lors de l'analyse BET.

En conclusion, ce que cette analyse permet d'obtenir, c'est de soutenir le faible rendement du mélange JFC-05 et la bonne performance de JFC-02 par rapport à JFC-03, 04 et 05.

Tableau 5.4 Résultats de la mesure de la surface spécifique (BET)

	<b>JFC-01 (Ni + Co)</b>	<b>JFC-02 (Ni)</b>	<b>JFC-03 (Ni + ZrO<sub>2</sub>)</b>	<b>JFC-04 (Ni + MnO<sub>2</sub>)</b>	<b>JFC-05 (Ni + Mo)</b>
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	87.27	119.29	99.56	93.56	83.16

## 6. Conclusion

Il existe aujourd'hui plusieurs méthodes différentes pour faire la synthèse de nanotubes de carbone de type monoparoi. Le procédé par plasma inductif thermique offre le potentiel d'en produire à l'échelle industrielle et à une qualité intéressante. Néanmoins, comme toute nouvelle technologie du secteur des nanotechnologies, le public reste méfiant en ce qui concerne les impacts sur la santé. Il devient donc essentiel, en vue d'assurer la pérennité de la technologie, de répondre aux préoccupations.

Dans ce contexte, un champ d'études est né afin de mieux comprendre les effets biologiques des nanotubes de carbone. Bien que ce domaine soit encore naissant, il a été découvert que l'utilisation de catalyseurs était probablement l'aspect le plus problématique. En aval à ces recherches, il est mieux de minimiser l'utilisation du cobalt au sein du mélange de catalyseurs.

Historiquement, l'utilisation du cobalt date du fruit de plusieurs années de travail dans la synthèse de C-SWNT. Depuis ce temps, un certain nombre de catalyseurs ont fait leur apparition dans le domaine. De ceux-ci, trois nouveaux catalyseurs, qui n'ont jamais été mis à l'essai avec le procédé par plasma thermique, ont été choisis et intégrés au sein du mélange ternaire: le  $\text{ZnO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  et le Mo. De plus, une recette binaire simplifiée, à base de nickel, a également été intégrée à l'étude.

La première étape de l'étude de ces nouveaux mélanges de catalyseurs a été de procéder à une analyse thermodynamique de ces systèmes. Cette analyse a permis de prédire avec succès que les mélanges JFC-01 ( $\text{Ni} + \text{Co} + \text{Y}_2\text{O}_3$ ) et JFC-02 ( $\text{Ni} + \text{Y}_2\text{O}_3$ ) auraient le meilleur rendement, étant donné l'homogénéité de la phase liquide. De plus, elle a prédit que le mélange avec Mo (JFC-05) aurait un rendement pauvre, étant donné la solidification du Mo pendant la phase liquide. En ce qui concerne les deux autres mélanges, JFC-03 ( $\text{Ni} + \text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$ ) et JFC-04 ( $\text{Ni} + \text{MnO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$ ), l'analyse thermodynamique avait relevé que la phase liquide était hétérogène en composition, à travers la plage de température. En d'autres termes, la proportion et la nature des espèces variaient significativement. L'effet de ce phénomène était alors incertain.

Après avoir effectué la caractérisation des produits, l'on peut constater que l'élément le plus déterminant de l'analyse thermodynamique était la composition de la phase liquide. Plus celle-ci est homogène à travers sa plage de température, plus le produit final sera riche en C-SWNT.

Inversement, s'il y a solidification d'espèces, cela semble nuire à la formation de C-SWNT. Un mélange qui crée une phase liquide dont les espèces se transforment, mais qui restent à l'état liquide, semblent offrir une performance intermédiaire. Étant donné ces résultats, l'utilité de l'analyse thermodynamique est démontrée. Bien qu'elle ne permette pas de déterminer avec précision la performance d'un mélange, elle est forte utile comme premier outil de triage.

La seconde étape de l'étude a été la caractérisation des échantillons. En tout, six méthodes ont été utilisées. Pour observer la morphologie des produits, les deux microscopes électroniques (balayage et transmission) ont permis de déterminer que les cinq échantillons possédaient une morphologie comparable. De plus, il été observé à plusieurs reprises que la longueur des C-SWNT pouvait atteindre l'ordre des micromètres. Le microscope électronique à transmission s'est montré particulièrement utile à observer de près la relation entre les nanotubes et leur point d'origine, soit les catalyseurs. Il a pu être remarqué que l'ensemble des catalyseurs qui ont servi comme site de croissance avait un dimensionnement comparable d'environ une dizaine de nanomètres et qu'ils étaient tous enveloppés d'une couche de carbone amorphe. Ces observations rappellent le mécanisme de croissance V-L-S amélioré de Gavillet, présenté au chapitre 2.3.

L'utilisation de la diffraction de rayons X a permis d'identifier les différentes phases présentes des catalyseurs. Il est intéressant de mentionner que les échantillons avec le meilleur rendement de C-SWNT possédaient la moins grande variété de phases. En contrepartie, les échantillons JFC-4 et JFC-05, dont la contenance en C-SWNT est la moins élevée, en possédaient une plus grande variété. Ceci tend à indiquer, comme il était le cas pour l'analyse thermodynamique, que lorsque les réactifs réagissent davantage entre eux, que cela puisse nuire à la croissance des C-SWNT.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a permis de révéler que les mélanges JFC-01, 02 et 03 avaient possiblement une contenance similaire en C-SWNT. Ce qui est partiellement vrai, car le mélange ternaire avec du  $ZrO_2$  en a moins, tel qu'il a été démontré par la spectroscopie Raman. Elle a tout de même été en mesure de repérer que les mélanges JFC-04 et 05 avaient une composition distincte, une observation qui s'est confirmée par la suite.

Ensuite, la mesure de la surface spécifique (BET) a continué de solidifier les tendances, notamment en isolant la faible performance de l'échantillon avec du Mo (JFC-05). Par contre, la mesure du BET a montré ses limites avec l'échantillon le plus vieux du lot (JFC-01), même s'il

n'était que de quelques mois. Ceci implique que cette analyse, à l'avenir, doit être effectuée en prenant cet aspect en ligne de compte.

L'analyse par spectroscopie Raman a permis de préciser les tendances que les autres analyses ont ouvertes. Premièrement, il semblerait que c'est le mélange binaire avec nickel (JFC-02) qui a produit le meilleur rendement de C-SWNT. Par la suite, le mélange de référence (JFC-01) l'a suivi de très près. Celui offrant la moins bonne performance est resté JFC-05, alors que la marge s'est rétrécie entre le mélange JFC-03 ( $\text{ZrO}_2$ ) et JFC-04 ( $\text{MnO}_2$ ). L'utilisation des trois longueurs d'onde de laser a permis de solidifier ces observations.

En termes de contribution, les résultats de ce projet de recherche permettent d'affirmer que l'utilisation d'un mélange binaire de nickel (5.2% mass.) et d'oxyde d'yttrium (7.5% mass.) est une alternative très intéressante au mélange ternaire avec cobalt (JFC-01). En vue d'améliorer la sécurité opérationnelle du procédé et des risques pour la santé reliés au produit, l'utilisation d'un tel mélange est recommandée.

Bien que sommaire et limité dans son étendue, le fait d'effectuer une analyse thermodynamique lors du triage de catalyseurs potentiels est une pratique rapide et passablement efficace pour trouver des candidats intéressants. Selon les travaux de ce mémoire, le paramètre le plus important à vérifier serait le comportement et la composition des espèces lors de la phase liquide du mélange. Plus ce mélange est homogène et moins la composition des espèces varie, meilleur serait le potentiel de croissance de C-SWNT.

Néanmoins, il se pourrait que la faible performance de certains catalyseurs soit attribuable aux paramètres d'opérations du procédé. Ceci serait plausible, étant donné l'influence des paramètres d'opérations sur le profil thermique du réacteur. L'impact d'un tel changement serait de modifier complètement l'état des réactifs lors de leur passage dans celui-ci. Pour cette raison, il serait intéressant de procéder à une analyse de l'effet des paramètres d'opérations sur la synthèse de C-SWNT, avec des catalyseurs qui ont été étudiés auparavant. Ceci permettrait non seulement de mieux comprendre la technologie de synthèse, mais également comment davantage optimiser le fonctionnement du procédé dans son ensemble.

## Bibliographie

- Alinejad, Y., Faucheux, N. et Soucy, G. (2012). Induction thermal plasma process modifies the physicochemical properties of materials used for carbon nanotube production, influencing their cytotoxicity. *Nanotoxicology*, p. 1-19.
- Belin, T. et Epron, F. (2005). Characterization methods of carbon nanotubes: a review. *Materials Science and Engineering B*, volume 119, numéro 2, p. 105-118.
- Bhavaripudi, S., Mile, E., Steiner III, S. A., Zare, A. T., Dresselhaus, M. S., Belcher, A. M. et Kong, J. (2007). CVD Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes from Gold Nanoparticle. *Journal of the American Chemical Society*, volume 129, p. 1516-1517.
- Bronikowski, M. J., Willis, P. A., Colbert, D. T., Smith, K. A. et Smalley, R. E. (2001). Gas-Phase Production of Carbon Single-Walled Nanotubes from Carbon Monoxide via the HiPco Process: A Parametric Study. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, numéro 19, p. 1800.
- Cassell, A. M., Raymakers, J. A., Kong, J. et Dai, H. (1999). Large Scale CVD Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B*, numéro 103, p. 6484-6492.
- Chang, Y. et Pfender, E. (1987). Thermochemistry of thermal plasma chemical reactions. Part I. General rules for the prediction of products. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, volume 7, numéro 3, p. 275-297.
- Cota-Sanchez, G., Soucy, G., Beauvais, J., Drouin, D. et Huczko, A. (2004). Effect of Iron Catalyst on the Synthesis of Fullerenes and Carbon Nanotubes in Induction Plasma. *The Journal of Physical Chemistry B*, volume 108, numéro 50, p. 19210-19217.
- Cota-Sanchez, G. (2005). *Synthèse de nanostructures de carbone en utilisant un réacteur à plasma d'induction à haute fréquence* *Synthesis of carbon nanostructures using a high-frequency induction plasma reactor*. Library and Archives Canada = Bibliothèque et Archives Canada, Ottawa,
- Cota-Sanchez, G., Soucy, G., Simard, B., Kingston, C. et Denommee, S. (2006). *Method and Apparatus for the Continuous Production and Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes Using a High Frequency Induction Plasma Torch*. 2500766, Canada,
- Dai, H., Rinzler, A. G., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D. T. et Smalley, R. E. (1996). Single-Wall Nanotubes Produced by Metal-Catalyzed Disproportionation of Carbon Nanotubes. *Chemical Physics Letters*, volume 260, p. 471-475.
- Deck, C. P. et Vecchio, K. (2004). Prediction of Carbon Nanotube Growth Success by the Analysis of Carbon-Catalyst Binary Phase Diagrams. *Carbib*, volume 44, p. 264-275.

- Depuis, A. -. (2005). The Catalyst in CCVD of Carbon Nanotubes - A Review. *Progress in Materials Science*, numéro 50, p. 929-961.
- Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Saito, R. et Jorio, A. (2005). Raman Spectroscopy of Carbon Nanotubes. *Physics Reports*, volume 409, numéro 2, p. 47-99.
- Farhat, S., Lamy de la Chapelle, M, Loiseau, A., Scott, C. D., Lefrant, S., Journet, C. et Bernier, P. (2001). Diameter Control of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Argon-Helium Mixtures Gases. *Journal of Chemical Physics*, numéro 115, p. 6751.
- Gavillet, J., Loiseau, A., Journet, C., Willaime, F., Ducastelle, F. et Charlier, J. -. (2001). Root-Growth Mechanism for Single-Wall Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, volume 87, numéro 24, p. 275504.1-275504.4.
- Gavillet, J., Thibault, O., Stephan, H., Amara, A., Loiseau, C., Bichara, J. P., Ducastelle, G. et Ducastelle, F. (2004). Nucleation and growth of single-walled nanotubes: the role of metallic catalysts. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, volume 4, p. 346-359.
- Guo, T., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D. T. et Smalley, R. E. (2000). Catalytic Growth of Single-Walled Nanotubes by Laser Vaporization. *Chemical Physical Letters*, numéro 243, p. 49-54.
- Hongjie Dai, P. N., Bronikowski, M. J., Rohmund, F., Colbert, D. T., Smith, K. A. et Smalley, R. E. (1999). Gas-Phase Catalytic Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes by Induction Thermal Plasma. *Chemical Physical Letters*, numéro 313, p. 91-97.
- Jorio, A., Pimenta, M. A., Souza-Filho, A. G., Saito, R., Dresselhaus, G. et Dresselhaus, M. S. (2003). Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering. *New Journal of Physics*, volume 5, p. 139.
- Jost, O., Gorbunov, A. A., Möller, J., Pompe, W., Liu, X., Georgi, P., Dunsch, L., Golden, M. S. et Flink, J. (2002). Rate-Limiting Processes in the Formation of Single-Wall Carbon Nanotubes: Pointing the Way to the Nanotube Formation Mechanism. *Journal of Physical Chemistry B*, volume 106, numéro 11, p. 2875-2883.
- Kataura, H., Kumazawa, Y., Maniwa, Y., Ohtsuka, Y., Sen, R., Suzuki, S. et Achiba, Y. (2000). Diameter control of single-walled carbon nanotubes. *Carbon*, volume 38, numéro 11-12, p. 1691-1697.
- Keszler, A. M., Nemes, L., Ahmad, S. R. et Fang, S. (2004). Characterisation of Carbon Nanotube Materials by Spectroscopy and Microscopy - A Case Study of Multiwalled and Singlewalled Samples. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, volume 6, numéro 4, p. 1269-1274.

- Kim, K. S., Cota-Sanchez, G., Kingston, C., Imris, M., Simard, B. et Soucy, G. (2007). Large-Scale Production of Single-Walled Carbon Nanotubes by Induction Thermal Plasma. *Journal of Physics D: Applied Physics*, volume 40, p. 2375-2387.
- Kim, K. S., Moradian, A., Mostaghimi, J., Alinejad, Y., Shahverdi, A., Simard, B. et Soucy, G. (2009). Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes by Induction Thermal Plasma. *Nano Research*, numéro 2, p. 800-817.
- Krivoruchko, O. et Zaikovskii, V. (1998). Formation of Liquid Phase in the Carbon-Metal System at Unusually Low Temperature. *Kinetics Catal*, volume 39, p. 561-570.
- Larouche, F., Smiljanic, O., Sun, X. et Stansfield, B. L. (2005). Solutal Bénard–Marangoni instability as a growth mechanism for single-walled carbon nanotubes. *Carbon*, volume 43, numéro 5, p. 986-993.
- Li, Y., Mann, D., Rolandi, M., Kim, W., Ural, A., Hung, S., Javey, A., Cao, J., Wang, D., Yenilmez, E., Wang, Q., Gibbons, J. F., Nishi, Y. et Dai, H. (2004). Preferential Growth of Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes by a Plasma Enhanced CVD Method. *Nano Letters*, numéro 4, p. 317-321.
- Mann, D. (2006). *Carbon Nanotubes: Properties and Applications*. CRC Press, Boca Raton, 19-49 p.
- Nikolaev, P., Bronikowski, M. J., Bradley, R. K., Rohmund, F., Colbert, D. T. et Smalley, R. E. (1999). Gas-Phase Catalytic Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes from Carbon Monoxide. *Chemical Physical Letters*, numéro 313, p. 91-97.
- Park, T. -, Banerjee, S., Hemraj-Benny, T. et Wong, S. S. (2006). Purification Strategies and Purity Visualization techniques for Single-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of Materials Chemistry*, numéro 16, p. 141-154.
- Popov, V. N. (2004). Carbon Nanotubes: Properties and Applications. *Materials Science and Engineering R*, numéro 43, p. 61-102.
- Resasco, D. E., Alvarez, W. E., Pompeo, F., Balzano, L., Herrera, J. E., Kitiyanan, B. et Borgna, A. (2002). A scalable process for production of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) by catalytic disproportionation of CO on a solid catalyst. *Journal of Nanoparticle Research*, volume 4, numéro 1-2, p. 131-136.
- Resasco, D. E., Kitiyanan, B., Alvarez, L. et Balzano, L. (2005). *PROCESS AND APPARATUS FOR PRODUCING SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES*. D01F 9/12, US, 1-26 p.
- Roman, C., Holister, P. et Harper, T. (2004). *The Nanotubes Report 2004*. Cientifica Ltd., 1-163 p.



- Saito, Y. M., Fujimoto, N., Yoshikawa, T., Tomita, M. et Hayashi, T. (1994). Single-Wall Carbon Nanotubes Growing Radially from Ni Fine Particles Formed by Arc Evaporation. *Japanese Journal of Applied Physics*, volume 33, p. 526-529.
- Shahverdi, A. (2008). *In Situ Purification in Large-Scale Production of Single-Walled Carbon Nanotubes by Induction Thermal Plasma*. Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, Canada,
- Shahverdi, A. et Soucy, G. (2011). Thermogravimetric analysis of single-walled carbon nanotubes synthesized by induction thermal plasma. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, volume 110, numéro 3, p. 1079-1085.
- Steiner III, S. A., Maumann, T. F., Bayer, B. C., Blume, R., Worsley, M. A., MoberlyChan, W. J., Shaw, E. L., Schlogl, R., Hart, A. J., Hofmann, S. et Wardle, B. L. (2009). Nanoscale Zirconia as a Nonmetallic Catalyst for Graphitization of Carbon and Growth of Single and Multiwall Carbon Nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, volume 131, p. 12144-12154.
- Thess, A., Lee, R., Hongije Dai, P. N., Petit, P., Robert, J., Xu, C., Lee, Y. H., Kim, S. G., Rinzler, A. G., Colbert, D. T., Scuseria, G. E., Tomanek, D., Fischer, J. E. et Smalley, R. E. (1996). Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes. *Science*, numéro 273, p. 483-487.
- Waldorff, E. I., Wass, A. M., Friedmann, P. P. et Keidar, M. (2003). Characterization of Carbon Nanotubes Produced by Arc Discharge: Effect of the Background Pressur. *Journal of Applied Physics*, numéro 95, p. 2749.
- Zhu, H. W., Xu, C. L., Wu, D. H., Wei, B. Q., Vajtai, R. et Ajayan, P. M. (2002). Direct Synthesis of Long Single-Walled Carbon Nanotube Strands. *Science*, numéro 296, p. 884-886.

## Annexe A Tableau de synthèse des différentes méthodes de production

Tableau A.1 Tableau de synthèse des différentes méthodes de production

Méthode	Arc de décharge	Ablation laser	CVD	HipCo	CoMoCAT	PECVD	Plasma inductif thermique
Pionniers	Iijima (1991)	Guo <i>et al.</i> (1995)	Yacaman <i>et al.</i> (1995)	Nikolaev <i>et al.</i> (1999)	Resasco <i>et al.</i> 2002	Qin <i>et al.</i> (1998)	Fulcheri <i>et al.</i> (2000)
Principe de fonctionnement	Croissance de SWCNT sur électrodes de graphites par l'évaporation du carbone par un arc électrique	Vaporisation d'un mélange de carbone et métaux inertes située sur une cible d'un laser de haute puissance	Croissance par décomposition d'un hydrocarbure gazeux sur catalyseur	Dismutation du CO à haute pression avec catalyseur métallique nanométrique	Dismutation du CO avec catalyseur bimétallique avec réacteur à lit fluidisé	L'utilisation d'un plasma en amont pour faciliter la décomposition du carbone et la croissance des SWCNTs	Formation de précurseurs par le passage dans le plasma et croissance volatile de SWCNT
Catalyseurs utilisés <sup>1</sup>	Fe, Co, Y, Ni	Ni, Co	Mo, Co, Ni, Fe, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Y, Ru, Pt, Au, Pd, Mn, Zr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe(CO) <sub>5</sub> , Ni(CO) <sub>4</sub>	Co/Mo	Mo, Co, Ni, Fe, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Y, Ru, Pt, Au, Pd, Mn, Zr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe, Co, Ni, Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CeO <sub>2</sub>
Rendement massique	Jusqu'à 90%, mais généralement moins de 75%	20 à 80%	>75%, pouvant même excéder 99%	Jusqu'à 97% mol.	0.25 g /g catalyseur	>75%, pouvant même excéder 99%	Jusqu'à 60%
Taux de production	g/h	g/h	g/min	g/hr	g/hr	g/min	~100g/h
Avantages	Simple, peu coûteux	Pureté élevée, possibilité de température de synthèse basse	Simple, poss. à basse temp., haute pureté, haut rendement, beaucoup de contrôle sur les paramètres de production, peut faire une mise à l'échelle	Haut rendement possible, contrôle sur les paramètres de production, possibilité de mise à l'échelle	Haut rendement, bonne qualité du produit final, mise à l'échelle facile	Les avantages du CVD tout en permettant d'abaisser la température de production pour applications en micro-électroniques	Production à grande échelle, possibilité de purification et d'addition de groupement fonctionnel <i>in situ</i>
Désavantages	Contamination de catalyseurs, difficulté de faire une mise à l'échelle	Mise à l'échelle difficile	Paramètres de productions très sensibles pour produire SWCNT	Importante contamination de catalyseurs métalliques	Ne permet pas de structurer les assemblages de C-SWNT	La sensibilité des paramètres de production	Sensibilité de procédé, rendement massique faible

<sup>1</sup> Bien qu'il existe d'autres catalyseurs qui ont fait sujet d'études, seulement les plus fréquents sont cités ici.